ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

17. BAND, HEFT 2/3

MIT 48 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1932

Printed in Germnay

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Cassel und *E. Glückauf*, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 4. 32.)

Werner Kuhn und *H. L. Lehmann*, Einfluss von innermolekularen Schwingungen auf das optisch-aktive Verhalten optischer Absorptionsbanden. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 4. 32.)

H. A. Stuart und *H. Volkmann*, Kerr-Effekt, optische Anisotropie und Molekülstruktur. Struktur der Moleküle $SnCl_4$, C_2H_7Cl und N_2O. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 32.)

Hermann Lütgert, Über die elektrischen Momente der 1 Halogen-2,4-dinitrobenzole. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 32.)

E. Lederle, Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Halogene aus den kontinuierlichen Absorptionsspektren der dampfförmigen Alkalihalogenide. (Eingegangen am 16. 4. 32.)

E. Lederle, Spektroskopische Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Pseudohalogene *OH* und *CN*. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 4. 32.)

Hans-Joachim Schumacher, Die Photokinetik des Ozons. I. Der Zerfall von rotem Licht. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 4. 32.)

Ugo Beretta und *Hans-Joachim Schumacher*, Die Photokinetik des Ozons. II. Der Zerfall des Ozons im ultravioletten Licht. (Eingegangen am 20. 4. 32.)

K. Bennewitz und *W. Neumann*, Bemerkungen zu unserer Arbeit: Über die Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen. (Eingegangen am 19. 4. 32.)

Dipolmessungen in der Reihe des Diphenylmethans und Triphenylmethans[1]).

Von

Ernst Bergmann, Leo Engel und **Hans Anton Wolff.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 22. 1. 32.)

Die bekannten Dipolmomente der Di- und Trihalogenmethane werden in bezug auf die Frage geprüft, wie weit die Abweichungen vom „theoretischen“ Wert durch Winkelverzerrung bzw. durch Verkleinerung der Halogenmomente bedingt sind. Es werden die Dipolmomente folgender Verbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe bestimmt: Diphenylmethan (etwa 0), *p, p'*-Dibrom- (1'79) und *p, p'*-Dinitrodiphenylmethan (4'29), Diphenyldichlormethan (2'39), Di-*p*-chlorphenyldichlormethan (0'48), Triphenylmethan (0'62), Tri-*p*-nitrophenylmethan (3'23), Triphenylchlormethan (1'92) und *p*-Chlortriphenylchlormethan (2'09). Aus diesen Zahlen werden die Valenzwinkel in den genannten Verbindungen berechnet und die Werte diskutiert.

Die Tatsache, dass Methylenchlorid und Chloroform ein anderes Dipolmoment besitzen, als sich durch vektorielle Addition von zwei aliphatischen *C—H*- und zwei *C—Cl*-Momenten bzw. einem *C—H*- und drei *C—Cl*-Momenten unter dem Tetraederwinkel errechnet, haben wir vor einiger Zeit[2]) darauf zurückgeführt, dass eine Valenzspreizung stattfindet, so dass der Winkel zwischen je zwei *C—Cl*-Valenzen grösser ist als der Tetraederwinkel. Zu demselben Ergebnis führt bekanntlich die Abstandsbestimmung der *Cl*-Atome in den genannten Verbindungen nach der Methode von Debye[3]) und der von Mark und Wierl[4]). Aus den nach Debye erhaltenen Abständen errechnet sich der Winkel zwischen je zwei *C—Cl*-Valenzen im Methylenchlorid zu $124 \pm 6°$, im Chloroform zu $116 \pm 3°$[5]).

Bei unserer früheren Diskussion des vorliegenden Messmaterials haben wir bereits darauf hingewiesen, dass man aus den angeführten

---

[1]) 8. Mitteilung: Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 7. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 457. 1932. [2]) Bergmann, Engel und Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930. [3]) Debye, Physikal. Z. **30**, 524. 1929. Pr. Roy. Soc. **42**, 340. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. Vgl. Debye, Bewilogua und Ehrhardt, Ber. Sächs. Ges. **81**, 29. 1929. Physikal. Z. **30**, 84. 1929. [4]) R. Wierl, Ann. Physik (5) **8**, 521. 1931. [5]) Vgl. Bewilogua, Physikal. Z. **32**, 265. 1931.

Winkelwerten das Moment des Chloroforms und des Methylenchlorids unter Benutzung des aliphatischen *C—Cl*-Abstands nur dann richtig errechnen kann, wenn man für die *C—Cl*-Bindung kleinere Momente ansetzt, als sie normalerweise in aliphatischen Verbindungen zu erwarten sind[1]).

Vor kurzem hat GROSS[2]) dieselbe Frage behandelt und hat als den primären Effekt die Polarisation der Chloratome durch die Kerne der am selben Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome bezeichnet. Sekundär wirkt sich dieser Effekt als Winkelverzerrung oder Verkleinerung des *C—Cl*-Moments aus[3]). Von dieser sehr einleuchtenden Auffassung ausgehend, sollen im folgenden die Momente der Di- und Trihalogenmethane erneut diskutiert werden.

Für das Chloroform stehen neuere und wohl genauere Momentmessungen zur Verfügung, nämlich die von HASSEL und UHL[4]) bzw. von MÜLLER und SACK[5]) angegebenen Werte 1·18 und 1·27, deren Mittel 1·23 wir verwenden. Das um das Moment des Wasserstoffs 0·4 verkleinerte Moment des Moleküls ist gleich der Resultanten aus den drei *C—Cl*-Vektoren, die paarweise unter dem gesuchten Winkel φ zusammengesetzt werden müssen. Dabei ist als Moment der *C—Cl*-Bindung das „aromatische“ Moment 1·56[6]) anzusetzen, weil wir ja auch für den Wasserstoff das für aromatische Bindung geltende Moment[7]) angenommen haben[8]). Die Resultante der drei *C—Cl*-Vektoren ist gleich dem dreifachen Betrag der Projektion eines *C—Cl*-Vektors auf die Höhe der Pyramide, deren Kanten die drei Vektoren sind und in deren Höhe aus Symmetriegründen besagte Resultante fällt. Es ist (vgl. S. 87):

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\mu_{CHCl_3}-\mu_H}{\mu_{Cl}}\right)^2 - 1 = 2\cos\varphi.$$

---

[1]) Wir haben diese merkwürdige Tatsache damals vermutungsweise darauf zurückgeführt, dass der aliphatische Charakter der *C—Cl*-Bindung bereits in dem *C—Cl*-Abstand zum Ausdruck gebracht worden sei. Diese Annahme erweist sich im Sinne der oben im Text gemachten Ausführungen als unnötig. [2]) GROSS, Physikal. Z. **32**, 587. 1931. [3]) Die an sich noch mögliche Verkleinerung des *C—Cl*-Abstands scheint nach den Messungen von WIERL (loc. cit.) nicht einzutreten. [4]) HASSEL und UHL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930. [5]) MÜLLER und SACK, Physikal. Z. **31**, 815. 1930. [6]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, loc. cit. [7]) Vgl. BERGMANN und ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930, und zwar S. 113. [8]) Diese Methode ist etwas einfacher. Es macht fast keinen Unterschied aus, ob man die Momente in aliphatischer oder aromatischer Bindung verwendet — wie sich aus ihrer Definition ergibt —, sofern man nur konsequent gleichgeartete Momente benutzt.

Daraus folgt $\varphi = 117°$, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem röntgeninterferometrisch bestimmten Wert.

Ganz analog ergibt sich für Bromoform aus dem Moment 0·99[1]) mit $\mu_{Br} = 1·49$[2]) und für Jodoform aus dem (mittleren) Moment 0·90[3]) mit $\mu_{J} = 1·30$[4]) der Winkel 118°. Interferometrische Angaben über die Abstände der Brom- und der Jodatome liegen nicht vor. Jedoch besitzen die errechneten Winkel durchaus plausible Werte, die die Annahme rechtfertigen, dass auch in den Verbindungen $CHBr_3$ und CHJ_3 die Winkelspreizung der einzige beobachtbare Effekt ist; die Annahme einer Veränderung des C—Halogenmoments[5]) ist hier unnötig. Die Pyramide aus dem C-Atom und den drei Halogenatomen ist ausserordentlich flach (mit $\varphi = 120°$ befände sich der Kohlenstoff in der Ebene der Chloratome).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Dihalogenmethanen. Die Auswertung der Dipolmessungen ist hier dadurch zunächst erschwert, dass wir keine begründeten oder prüfbaren Angaben über den Winkel zwischen den C—H-Valenzen machen können, sondern uns auf Aussagen über die Winkel zwischen den C-Halogenvalenzen beschränken müssen. Es lässt sich aber zeigen, dass eine Änderung in dem Winkel zwischen den C—H-Bindungen infolge der Kleinheit des Wasserstoffmoments für die wiedergegebenen Rechnungen nur wenig ausmacht. Es ist zwar wahrscheinlich, dass der Spreizung der C-Halogenvalenzen eine kleine Zusammendrückung der C—H-Valenzen entspricht; es soll jedoch aus Gründen der rechnerischen Einfachheit angenommen werden, dass letztere den Tetraederwinkel einschliessen.

Betrachten wir das Molekül des Methylenchlorids. Zwei C—H-Vektoren ($\mu = 0·4$), unter dem Tetraederwinkel zusammengesetzt, ergeben die Resultante 0·46. Das Moment 1·54[6]) des Moleküls, um 0·46

---

[1]) H. Müller und H. Sack, loc. cit. Vgl. C. P. Smyth und H. E. Rogers, J. Am. chem. Soc. **52**, 2227. 1930. [2]) Bergmann, Engel und Sándor, loc. cit. [3]) Gefunden sind die Werte 0·97 (H. Müller und H. Sack, loc. cit.) und 0·8 (C. P. Smyth und H. E. Rogers, loc. cit.). [4]) Bergmann, Engel und Sándor, loc. cit. [5]) Debye (Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930) hat diese Möglichkeit bekanntlich überhaupt abgelehnt. Doch dürfte diese Ablehnung bei den hier behandelten Verbindungen nur für die Trihalogenmethane gelten. [6]) Mittelwert aus den Werten 1·48 (S. O. Morgan und H. H. Lowry, J. physical Chem. **34**, 2385. 1930), 1·55 (Müller und Sack, loc. cit.), 1·59 (R. Sänger, Physikal. Z. **27**, 556. 1926) und 1·61 (P. C. Mahanti und R. N. das Gupta (J. Indian chem. Soc. **6**, 411. 1928).

vermindert, ist gleich der Resultante aus den beiden $C—Cl$-Vektoren, für die — wie oben — der Wert 1·56 anzusetzen ist. Es ist

$$1{\cdot}54 - 0{\cdot}46 = \sqrt{2}\,\mu_{Cl}\sqrt{1+\cos\varphi}$$

und $\varphi = 139{\cdot}5°$. Aus der röntgeninterferometrischen Messung ergibt sich $124 \pm 6°$, also ein wesentlich niedrigerer Wert. Wir können uns umgekehrt fragen, welches Chlormoment an Stelle von 1·56 eingesetzt werden muss, damit für $\varphi = 124°$ die obige Gleichung erfüllt ist. Es ergibt sich der Wert 1·15.

In ganz analoger Rechnung erhält man aus den Momenten des Methylenbromids 1·40[1]) und Methylenjodids 1·10[2]) mit $\mu_{Br} = 1{\cdot}49$ und $\mu_J = 1{\cdot}30$ die Winkel 143° bzw. 151·5°, beides sicherlich zu hohe Werte. Auch hier ist wahrscheinlich, dass ausser der fraglos eintretenden Spreizung eine Verkleinerung der Halogenmomente statthat.

Ganz im Sinne der unseren Ausführungen zugrunde liegenden Anschauungen von Gross scheint also die polarisierende Wirkung eines Wasserstoffatoms (in den Trihalogenmethanen) geringer als die zweier Wasserstoffatome. Bei einem vierfach substituierten Methanderivat sollte dementsprechend die Winkelspreizung ebenso wegfallen, wie die induktive Verkleinerung des Moments. Für das 2·2-Dichlorpropan $CH_3.CCl_2.CH_3$ scheint das tatsächlich zuzutreffen. Wenn in ihm die Liganden unter dem Tetraederwinkel zusammengesetzt sind, so ergibt sich wieder als Resultante der beiden Methylmomente 0·46. Das von Gross[3]) gefundene Moment 2·18, um 0·46 vermindert, ist gleich der Resultante zweier $C—Cl$-Momente (ξ), die wir unter dem Tetraederwinkel vektoriell zu addieren haben. Für ξ folgt 1·50, während 1·56 „normal" wäre. Die Abweichung ist also sehr gering, bedingt entweder durch eine verkleinernde Wirkung der Methyle auf die $C—Cl$-Momente oder dadurch, dass das reguläre Tetraeder[4]) doch nicht ganz den Tatsachen entspricht. Ersteres ist unwahrscheinlich, weil offenbar die Anhäufung von Methylgruppen (wie die von Phenylgruppen) an einem chlorsubstituierten Kohlenstoffatom das $C—Cl$-Moment erhöht. So sollte tert.-Butylchlorid im Sinne der ursprünglichen Grossschen Auffassung das Moment des Methylchlorids besitzen. In Wirklichkeit ist es um 0·2 bis 0·3 grösser[5]).

[1]) H. Müller und H. Sack, loc. cit. C. P. Smyth und H. E. Rogers, loc. cit.: 1·39. [2]) H. Müller und H. Sack, loc. cit.: 1·12. C. P. Smyth und H. E. Rogers, loc. cit.: 1·08. [3]) Gross, Physikal. Z. **32**, 587. 1931. [4]) D. h. die Anordnung der Liganden unter Winkeln von 109° 28′. [5]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 327. 1930. C. P. Smyth und R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931.

Die vorliegenden Verhältnisse lassen sich durch den von uns eingeführten Begriff der Raumbeanspruchung anschaulich sehr gut verständlich machen. Die Raumbeanspruchung der grossen Chloratome bewirkt im Methylenchlorid, wo zwei Chloratomen zwei Wasserstoffatome gegenüberstehen, eine recht beträchtliche Spreizung, im Chloroform eine kleinere, weil zwei *Cl*-Atomen ein kleines Wasserstoff- und ein grosses Chloratom gegenüberstehen. Im 2, 2-Dichlorpropan ist infolge der offenbar etwa gleich grossen Raumbeanspruchung der Methyle und der Chloratome das Tetraeder wieder annähernd regulär. Diese Auffassung erklärt auch die erwähnte Erhöhung des Moments der *C*—*Cl*-Bindung durch Anhäufung von Methyl- oder Phenylgruppen. Das Chloratom wird „weggedrängt", das Elektronenpaar der *C*—*Cl*-Bindung weitgehend zum Chlor hin verschoben[1]).

Wir haben durch Dipolmessungen an Derivaten des Di- und Triphenylmethans weitere Beiträge zu der behandelten Frage zu bringen versucht. Die von uns gemessenen Momente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Formel	Moment · 10^{18}	Lösungsmittel
Diphenylmethan	$(C_6H_5)(C_6H_5)C(H)(H)$	~ 0·3	Benzol
p, *p'*-Dibromdiphenylmethan	$(Br \cdot C_6H_4)(Br \cdot C_6H_4)C(H)(H)$	1·79	Benzol
p, *p'*-Dinitrodiphenylmethan	$(O_2N \cdot C_6H_4)(O_2N \cdot C_6H_4)C(H)(H)$	4·29	Benzol
Diphenyldichlormethan	$(C_6H_5)(C_6H_5)C(Cl)(Cl)$	2·39	Benzol
Di-*p*-chlorphenyldichlormethan	$(Cl \cdot C_6H_4)(Cl \cdot C_6H_4)C(Cl)(Cl)$	(0·48)	Benzol
Triphenylmethan	$(C_6H_5)(C_6H_5)C(C_6H_5)(H)$	(0·62)	Schwefelkohlenstoff
Tri-*p*-nitrophenylmethan	$(O_2N \cdot C_6H_4)(O_2N \cdot C_6H_4)C(C_6H_4 \cdot NO_2)(H)$	3·23	Dioxan
Triphenylchlormethan[2])	$(C_6H_5)(C_6H_5)C(C_6H_5)(Cl)$	$1{\cdot}92_5$	Benzol
p-Chlortriphenylchlormethan	$(C_6H_5)(C_6H_5)C(C_6H_4 \cdot Cl)(Cl)$	2·09	Benzol

[1]) Vgl. zu diesen Ausführungen noch SMYTH und DORNTE, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931. [2]) SMYTH und DORNTE (J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931) fanden für Triphenylbichlormethan den Wert 1·95.

Der Diskussion dieser Zahlen legen wir, gestützt auf die einleitend betonte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Dipolforschung und der interferometrischen Abstandsmessung und auf die Resultate der bisherigen Überlegungen, die Annahme zugrunde, dass nur Spreizungseffekte Abweichungen zwischen gemessenen und durch normale vektorielle Addition berechneten Momenten bedingen. Wir werden sehen, dass diese Annahme zur Erklärung fast aller Beobachtungen ausreicht.

Das für Diphenylmethan gefundene Moment lässt sich nicht mit Sicherheit von Null unterscheiden. Da aber theoretisch ein Moment von etwa 0·3 zu erwarten ist, soll dieser Wert der folgenden Diskussion zugrunde gelegt werden. Das Moment des *p, p'*-Dibromdiphenylmethans 1·79 setzt sich additiv zusammen aus dem des Diphenylmethans und der Resultante der beiden Bromvektoren μ_{Br}, wenn man letztere unter dem wirklichen Winkel φ zwischen den $C-C_6H_4Br$-Valenzen vektoriell addiert. Es ist also:

$$1{\cdot}79 = 0{\cdot}3 + \sqrt{2}\,\mu_{Br}\sqrt{1+\cos\varphi}.$$

Mit $\mu_{Br} = 1{\cdot}49$[1]) ergibt sich φ zu 120°. Genau derselbe Winkel folgt aus dem Moment 4·29 des *p, p'*-Dinitrodiphenylmethans mit $\mu_{NO_2} = 3{\cdot}98$[2]). Dabei ist stillschweigend angenommen, dass der entsprechende Winkel im unsubstituierten Diphenylmethan gleich ist dem in seinen *p*-Disubstitutionsprodukten. Diese Annahme ist nachträglich gerechtfertigt durch die Gleichheit der φ-Werte, die sich aus der Diskussion des Brom- und des Nitroderivats errechnen. So ergibt sich, dass die Spreizung zwischen den $C-Ar$-Valenzen etwa gleich ist der der $C-Cl$-Valenzen in dem gleichfalls disubstituierten Methanderivat CH_2Cl_2. Ob der Unterschied zwischen 120° in ersterem und 124° in letzterem Falle reelle Bedeutung besitzt oder noch innerhalb der Genauigkeitsgrenze liegt, bleibe dahingestellt.

In derselben Weise setzen wir voraus, dass die Winkel im Benzophenonchlorid und im *p, p'*-Dichlorbenzophenonchlorid gleich sind. Wir können dann wieder folgern: Das Moment der letzteren Verbindung (0·48), das übrigens wegen seiner Kleinheit nur ungenau ist, ist gleich dem Moment 2·39 der ersteren, vermindert um die Resul-

---

1) Bergmann, Engel und Sándor, loc. cit. 2) Dieser von Hassel und Uhl (Z. physikal. Ch. (B) 8, 187. 1930) bestimmte Wert dürfte der beste sein. Vgl. L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931, und zwar S. 440.

tante aus den $C-C_6H_4Cl$-Momenten μ_{Cl}, wenn diese unter dem wirklichen Winkel φ zusammengesetzt werden. Mit $\mu_{Cl} = 1{\cdot}56$[1]) ergibt sich aus der Gleichung

$$0{\cdot}48 = 2{\cdot}39 - \sqrt{2}\,\mu_{Cl}\sqrt{1 + \cos\varphi}$$

φ zu 106°. Die vier Substituenten in den beiden genannten Molekülen sind also nahezu unter dem Tetraederwinkel an das Zentralatom geknüpft.

Dasselbe Verfahren[2]) lässt sich auf das Paar Triphenylmethan und Tri-*p*-nitrotriphenylmethan anwenden. Hier ist die Differenz der Dipolmomente [$3{\cdot}23 - 0{\cdot}62 = 2{\cdot}61$][3]) gleich der Resultante der drei $C-C_6H_4NO_2$-Vektoren, die eine dreiseitige Pyramide bilden; in ihr stossen die drei Vektoren unter dem von uns gesuchten Valenzwinkel φ zusammen. Aus Symmetriegründen ist diese Resultante gleich dem Dreifachen der Projektion eines NO_2-Vektors auf die Höhe der Pyramide. Es gilt:

$$2{\cdot}61 = 3\sqrt{\mu_{NO_2}^2 - \frac{a^2}{3}},$$

wo a die Seite des (gleichseitigen) Basisdreiecks unserer Pyramide ist, und wegen

$$\frac{a}{2\,\mu_{NO_2}} = \sin\frac{\varphi}{2}$$

und der bekannten Beziehung

$$2\sin^2\frac{\varphi}{2} = 1 + \cos\varphi$$

$$2{\cdot}61 = 3\,\mu_{NO_2}\sqrt{\frac{1 + 2\cos\varphi}{2}},$$

also $\varphi = 116°$. Die Spreizung zwischen den $C-Ar$-Gruppen im Triphenylmethansystem ist also dieselbe wie im Chloroform. Es ergibt sich wieder, dass Phenyl (bzw. *p*-substituiertes Phenyl) und Chlor etwa die gleiche Raumbeanspruchung besitzen. Die daraus abzuleitende Folgerung, dass im Triphenylchlormethan und seinen *p*-Substitutionsprodukten wieder der Tetraederwinkel auftritt, entspricht den Tatsachen, wie der Vergleich der Momente von Triphenylchlormethan und *p*-Chlortriphenylchlormethan lehrt. Da aus Symmetrie-

---

[1]) Bergmann, Engel und Sándor, loc. cit. [2]) Vgl. die oben für die Trihalogenmethane durchgeführte Rechnung. [3]) Das Moment des Triphenylmethans ist wieder seiner Kleinheit wegen recht ungenau; theoretisch zu erwarten ist 0·4.

gründen das Moment 1·93 des Triphenylchlormethans in die Richtung der $C-Cl$-Bindung fällt, ist das Moment des p-Chlortriphenylchlormethans (2·09) gleich der Resultante aus dem ersteren und dem Moment der $C-C_6H_4Cl$-Gruppe, wenn man sie unter dem Winkel ψ zusammensetzt, den wir berechnen wollen. Nach dem Cosinussatz ist

$$2{\cdot}09^2 = \mu_{Cl}^2 + 1{\cdot}93^2 - 2 \cdot \mu_{Cl} \cdot 1{\cdot}93 \cos(180-\psi),$$

also mit $\mu_{Cl} = 1{\cdot}56$ $\psi = 109°$. Da nun 109° gerade die Grösse des Tetraederwinkels ist, folgt, dass auch der Winkel φ zwischen den Phenylvalenzen der reguläre Tetraederwinkel ist.

Die stereochemischen Folgerungen aus den gemessenen Momenten entsprechen also durchaus dem, was man erwarten kann. Von valenzchemischem Interesse ist darüber hinaus die Tatsache, dass Triphenylchlormethan ein so viel höheres Moment (1·93) besitzt, als das normalerweise zu erwartende (1·56). Man kann vermuten, dass diese Tatsache mit dem eigenartigen Charakter der $C-Cl$-Bindung in der genannten Substanz zusammenhängt[1], die bekanntlich leicht in eine Ionenbindung übergehen kann, etwa in der Weise, dass schon in einer Benzollösung von Triphenylchlormethan der Abstand $C-Cl$ vergrössert ist und dadurch sich das Moment erhöht, näher an das durch eine wirkliche Ionenbindung bedingte Moment (Abstand × Ladung) herankommt. Sehr wahrscheinlich stehen mit der beobachteten Erscheinung die Anomalien im Zusammenhang, die von Rule und Bain[2]) kürzlich beschrieben worden sind: Das Drehungsvermögen der (—)-Menthyläther steigt vom Benzylalkohol zum Benzhydrol, um beim Übergang zum Triphenylcarbinol rapid abzunehmen; die Leitfähigkeit sinkt in der Reihe Essigsäure, Phenylessigsäure, Diphenylessigsäure, während Triphenylessigsäure an Säurestärke die beiden anderen phenylierten Essigsäuren beträchtlich überragt usf. Auch hier äussert sich der besondere valenzchemische Zustand des dreifach phenylierten Kohlenstoffatoms.

---

[1]) Aus der Grösse des Moments des Diphenyldichlormethans ergibt sich schon qualitativ, dass auch hier der Chlorvektor abnorm gross ist. Da, wie oben dargelegt, der Winkel in der genannten Verbindung der Tetraederwinkel ist, folgt als Grösse des Chlorvektors im Diphenyldichlormethan 2·07. Auch Benzophenonchlorid leitet übrigens in Schwefeldioxyd den elektrischen Strom. Vgl. Straus und Dützmann, J. pr. Ch. (2) **103**, 1. 1921. [2]) Rule und Bain, J. chem. Soc. London **1930**, 1894.

Präparate.

Diphenylmethan und Triphenylmethan waren käufliche Präparate, die durch fraktionierte Vakuumdestillation bzw. Kristallisation aus Petroläther gereinigt wurden (Smp. 27° bzw. 93°).

Tri-*p*-nitrophenylmethan wurde nach HANTZSCH und HEIN[1]) dargestellt und aus Benzol wiederholt umkristallisiert (Smp. 207°).

Di-*p*-nitrophenylmethan wurde nach STAEDEL[2]) dargestellt und aus Benzol umkristallisiert (Smp. 184°).

Diphenyldichlormethan gewannen wir nach NORRIS, THOMAS und BROWN[3]) und reinigten es durch wiederholte Vakuumdestillation.

Di-*p*-chlorphenyldichlormethan wurde aus Di-*p*-chlorbenzophenon[4]) mit Phosphorpentachlorid nach NORRIS[5]) hergestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach dem Ausfrieren aus petrolätherischer Lösung (unter Feuchtigkeitsausschluss) bei 52°.

Triphenylchlormethan wurde nach GOMBERG[6]) dargestellt und aus Benzin umkristallisiert (Smp. 109°).

p-Chlortriphenylchlormethan wurde nach GOMBERG und CONE[7]) aus Diphenyldichlormethan und Chlorbenzol mit Aluminiumchlorid dargestellt und aus Benzol umkristallisiert (Smp. 87°).

Zur Gewinnung von *p*, *p'*-Dibromdiphenylmethan wurde nach GOLDTHWAITE[8]) Diphenylmethan bromiert und vorschriftsmässig aufgearbeitet. Wiederholte Kristallisation aus Petroläther lieferte prächtige, biegsame Nadeln vom Smp. 63° bis 64°. Um die Stellung der Bromatome zu beweisen, wurde die Oxydation zu *p*, *p'*-Dibrombenzophenon durchgeführt: Zu einer Auflösung von 1 g Dibromdiphenylmethan in 10 cm^3 Eisessig wurden 0·5 g Chromsäure gesetzt. Beim Anwärmen trat Reaktion ein, nach deren Aufhören noch 1 Stunde gekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich die charakteristischen Blättchen des *p*, *p'*-Dibrombenzophenons aus, die abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und durch Schmelzpunkt (172° bis 173°) und Mischprobe identifiziert wurden. Ausbeute: 1 g.

---

[1]) HANTZSCH und HEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 495. 1919. [2]) STAEDEL, Lieb. Ann. **283**, 151. 1894. [3]) NORRIS, THOMAS und BROWN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2940. 1910. [4]) Darstellung nach BERGMANN und BONDI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1455. 1931. [5]) NORRIS und BANTA, J. Am. chem. Soc. **50**, 1804. 1928. [6]) GOMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3147. 1900. [7]) GOMBERG und CONE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1634. 1904. **39**, 3278. 1906. [8]) GOLDTHWAITE, Am. chem. J. **30**, 448. 1903.

Messungen.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Diphenylmethan. $t = 12·2°$ C.									
0	78	0·8880	2·2999	2·2999	26·555	26·555	—	—	→
0·03069	80·762	0·8955	2·3141	2·3143	27·470	27·473	56·37	56·47	−0·1
0·04916	82·424	0·9001	2·3241	2·3227	28·040	28·019	56·76	56·35	0·41
0·06127	83·515	0·9031	2·3315	2·3281	28·427	28·377	57·10	51·29	0·81
0·08159	85·344	0·9081	2·3429	2·3370	29·060	28·971	57·26	56·17	1·09
$\mu \sim 0$.									
2. *p, p'*-Dibromdiphenylmethan. $t = 16·8°$ C.									
0	78	0·88243	2·2904	2·2904	26·5853	26·58526	—	—	→
0·003094	78·7674	0·88757	—	2·293341	—	26·73395	—	74·7	—
0·004907	79·217	0·88058	—	2·295217	—	26·82284	—	75·0	—
0·009873	80·448	0·89882	2·3452	2·299504	27·7078	27·05215	140·3	73·9	66·4
0·01813	82·497	0·91253	2·3962	2·308505	28·6253	27·41711	139·1	72·5	66·6
0·01891	82·691	0·91383	2·4006	—	28·8007	—	143·7	[74·0] [1]	69·7
$P^{\infty}_{A+O} = 68·2$. $\mu = 1·79$.									
3. *p, p'*-Dinitrodiphenylmethan. $t = 23·9°$ C.									
0	78	0·87405	2·2761	2·2761	26·6306	26·6306	—	—	→
0·001749	78·315	0·87646	2·3097	2·2779	27·1544	26·6925	326·0	62·0	[264·0] [2]
0·002273	78·409	0·87718	2·3346	2·2784	27·5218	26·7100	418·7	61·5	357·2
0·002876	78·518	0·87800	2·3413	2·2789	27·6306	26·7293	374·3	60·9	313·4
0·003369	78·606	0·87868	2·3666	2·2803	27·9918	26·7529	430·7	62·9	367·8
$P^{\infty}_{A+O} = 400$. $\mu = 4·29$.									
4. Diphenyldichlormethan. $t = 16·7°$ C.									
0	78	0·88254	2·2906	2·2906	26·5847	26·5847	—	—	→
0·01075	79·709	0·89095	2·3897	2·2987	28·3231	27·0281	188·3	67·9	120·4
0·01885	80·997	0·89729	2·4692	2·3052	29·6743	27·3667	190·5	68·1	122·4
0·02727	82·335	0·90388	2·5497	2·3123	31·0279	27·7206	189·6	68·3	121·3
0·03880	84·169	0·91291	2·6684	2·3203	32·9508	28·1747	190.7	67·6	123·1
$P^{\infty}_{A+O} = 121·8$. $\mu = 2·39$.									
5. Di-*p*-chlorphenyldichlormethan. $t = 16·8°$ C [1].									
0	78	0·88243	2·2904	2·2904	26·5853	26·58526	—	—	→
0·00246	78·5605	0·88536	—	2·292493	—	26·71801	—	80·59	—
0·00361	78·8237	0·88673	—	2·293583	—	26·78181	—	81·00	—
0·00422	78·9630	0·88746	—	2·294267	—	26·81696	—	81·45	—
0·03346	85·629	0·92237	2·3344	2·32135	28·5813	28·3875	86·25	80·45	5·38
0·07553	95·222	0·97237	2·3918	—	31·0279	—	85·41	—	4·54
$P^{\infty}_{A+O} = 4·96$. $\mu = 0·48$.									

[1] Hier konnten die elektrischen Werte nicht an denselben Lösungen wie die optischen bestimmt werden. Als P_E wurde zur Rechnung ein Mittel aus den gemessenen Werten gewählt. [2] Messfehler!

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E^{1/2}}$	P	P_E	P_{A+O}
6. Tri-*p*-nitrophenylmethan. $t = 16·3°$ C (in Dioxan).									
0	88	1·03151	2·4473	2·4473	27·7631	27·7631	—	—	→
0·004995	89·454	1·03774	2·5442	2·4635	29·2927	28·2631	334·0	127·9	206·1
0·007104	90·067	1·04037	2·5842	2·4706	29·9179	28·4780	331·1	128·4	202·7
0·009342	90·718	1·04316	2·6201	2·4768	30·4963	28·6873	320·4	126·7	193·7
$P^{\infty}_{A+O} = 222·5$. $\mu = 3·23$.									
7. Triphenylmethan. $t = 15·3°$ C (in Schwefelkohlenstoff)[1].									
0	76	1·27011	2·6632	2·6632	21·3419	21·34189	—	—	→
0·004603	76·7732	1·267407	—	2·661070	—	21·58717	—	74·63	—
0·009191	77·5440	1·264713	—	2·658940	—	21·83243	—	74·71	—
0·01296	78·1774	1·262498	—	2·657508	—	22·03700	—	74·97	—
0·01634	78·7446	1·260516	—	2·655884	—	22·21776	—	74·95	—
0·07394	88·421	1·22669	2·6775	—	25·8494	—	82·31	—	7·49
0·09525	92·002	1·21417	2·6897	—	27·3013	—	83·71	—	8·89
$P^{\infty}_{A+O} = 8·19$. $\mu = 0·62$.									
8. Triphenylchlormethan. $t = 17·2°$ C[1].									
0	78	0·88195	2·2896	2·2896	26·5882	26·58819	—	—	→
0·002729	78·5471	0·884204	—	2·292884	—	26·75395	—	87·4	—
0·003801	78·7621	0·885091	—	2·293979	—	26·81615	—	86·6	—
0·01582	81·173	0·89502	2·3948	2·30925	28·7847	27·5563	165·4	87·8	78·0
0·02226	82·463	0·90034	2·4399	2·31750	29·6953	27·9500	166·3	87·8	78·9
0·02626	83·265	0·90365	2·4675	—	30·2679	—	166·7	—	79·3
0·03425	84·867	0·91025	2·5197	—	31·3493	—	165·6	—	78·2
$P^{\infty}_{A+O} = 78·6$. $\mu = 1·92_5$.									
9. *p*-Chlortriphenylchlormethan. $t = 18·2°$ C.									
0	78	0·88077	2·2876	2·2876	26·5950	26·5950	—	—	→
0·01321	81·105	0·89522	2·3893	2·3049	28·6753	27·4625	184·1	92·3	91·8
0·01655	81·890	0·89888	2·4165	2·3099	29·2193	27·6887	185·1	92·7	92·4
0·01952	82·588	0·90213	2·4424	2·3137	29·7250	27·8806	186·9	92·5	94·4
0·02187	83·139	0·90470	2·4589	2·3167	30·0686	28·0319	185·4	92·3	93·1
$P^{\infty}_{A+O} = 92·9$. $\mu = 2·09$.									

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die vorliegende Arbeit durch einen Kredit und ein Stipendium an den einen von uns (E.) ermöglicht, wofür wir unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen wollen.

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 90.

Dipolmessungen an Fluorenderivaten[1].

Von

Ernst Bergmann, Leo Engel und **Helmut Hoffmann.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 22. 1. 32.)

Es werden die Dipolmomente von 9-Chlorfluoren, 9,9-Dichlorfluoren, Fluoren, 2,7-Dibromfluoren, Fluorenon, 2-Nitrofluorenon und 2,9-Diaminofluoren bestimmt und an Hand der erhaltenen Werte Aussagen über die stereochemische und valenzchemische Eigenart des Fluorensystems gemacht.

I.

Im Zusammenhang mit dem in der vorangehenden Mitteilung behandelten Diphenylmethan besitzt das Fluoren Interesse. In den mannigfachsten Beziehungen hat schon die organisch-präparative Erfahrung Unterschiede zwischen den beiden formal so ähnlichen Kohlenwasserstoffen kennengelehrt; wir haben versucht, auch von der Seite der Dipolmessungen aus diesen Unterschied zu präzisieren.

Von den zahlreich bekannten Tatsachen seien nur die folgenden angeführt: Fluoren besitzt im Gegensatz zum Diphenylmethan eine reaktive Methylengruppe, die sich mit Aldehyden zu Fulvenen kondensieren lässt und den Ersatz eines ihrer Wasserstoffatome durch Alkalimetall gestattet. Im Gegensatz zum farblosen Tetraphenyläthylen ist Dibiphenylenäthen (I) tief rot, und derselbe Farbunterschied zeigt sich beim Vergleich von Tetraphenylallen (II) mit Dibiphenylenallen (III)[2], von Tetraphenylbutadien (IV) mit Dibiphenylenbutadien (V)[3] sowie von Tetraphenylbutatrien (VI)[4] mit Dibiphenylenbutatrien (VII)[5]. Endlich sei daran erinnert, dass Dibiphenylendiphenyläthan (VIII) im Gegensatz zum Hexaphenyläthan kaum in Radikale dissoziiert[6].

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!> C = C <\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \qquad \text{I}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C = C = C <\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!> C = C = C <\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \qquad \text{III}$$

---

[1]) 9. Mitteilung über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 8. Mitteilung vgl. die vorstehende Arbeit. [2]) Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3062. 1906. [3]) Kuhn und Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 116. 1928, und zwar S. 118. [4]) Brand, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1987. 1921. [5]) Dieser Kohlenwasserstoff ist nach unveröffentlichten Versuchen aus unserem Laboratorium tiefrot. [6]) Schlenk, Herzenstein und Weickel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1753. 1910.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C = CH - CH = C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \quad \text{V}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = CH - CH = C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{IV}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = C = C = C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{VI}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C = C = C = C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \quad \text{VII}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > \underset{C_6H_5}{C} - \underset{C_6H_5}{C} < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \quad \text{VIII}$$

9-Chlorfluoren (IX) hat das Dipolmoment $1{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., also einen Mittelwert zwischen dem Moment des Chlors in aromatischer und aliphatischer Bindung[1]), während man das aliphatische Chlormoment erwarten sollte. Dieser überraschende Befund ist gestützt durch das für 9, 9-Dichlorfluoren (X) zu $1{\cdot}85$ gefundene Moment. Macht man nämlich die auf Grund der vorangehenden Arbeit plausible Annahme, dass in letzterem — tetrasubstituiertem — Methanderivat die Valenzwinkel gleich dem Tetraederwinkel sind, so kann man aus dem gefundenen Moment das jedes Chloratoms berechnen. Es ergibt sich so $1{\cdot}60$, was sogar noch näher dem aromatischen Chlormoment liegt. Man kann daraus schliessen, dass das Chlor in der 9-Stellung des Fluorens fester, „aromatischer" gebunden ist als sonst an aliphatischen Kohlenstoffatomen[2]). Dem entspricht die Tatsache, dass 9, 9-Dichlorfluoren (X) im Gegensatz zu Dichlordiphenylmethan (XI) in Schwefeldioxyd den Strom nicht leitet[3]), und dass 9-Chlorfluoren im Gegensatz zu Diphenylchlormethan (XII) von Alkohol nicht angegriffen wird[4]). Sogar wenn man — unter Ver-

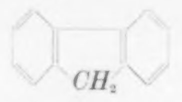
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CHCl \quad \text{IX} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \quad \text{X} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \quad \text{XI} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \quad \text{XII}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH \cdot OC_2H_5 \quad \text{XIII}$$

wendung von alkoholischem Kali — die Umsetzung erzwingt, verläuft sie beim 9-Chlorfluoren anders als beim Diphenylchlormethan: ersterenfalls entsteht Dibiphenylenäthen (I), letzterenfalls Diphenylcarbinoläthyläther (XIII). Der tiefere Grund für diese Verschiedenheit ergibt sich wohl, wenn man bedenkt, dass Fluoren ein Derivat des Cyclo-

[1]) $1{\cdot}56 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1{\cdot}96 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. [2]) Vgl. NAKATA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2059. 1931. [3]) STRAUS und DÜTZMANN, J. pr. Ch. (2) **103**, 1. 1921. [4]) Unveröffentlichte Beobachtung.

pentadiens ist. Letztere Verbindung ist nach Überlegungen, die kürzlich E. HÜCKEL[1]) angestellt hat, deshalb in so eigenartiger Weise be-



fähigt, eine Na-Verbindung $(C_5H_5)^- Na^+$ zu geben, weil $(C_5H_5)^-$ ein System des Typus C_nH_n mit n „freien" Elektronen ist, genau so wie das Benzol. Auch das Fluoren ist geneigt, sich in ein Anion zu verwandeln[2]), eine Fähigkeit, die dem Diphenylmethan fehlt und den zunächst überraschenden Bindungszustand der in 9-Stellung befindlichen Substituenten bedingt.

Das von uns zu 0 bis 0·2 gefundene Dipolmoment des Fluorens selbst ist möglicherweise auch aus den angeführten Gründen heraus zu erklären; doch lässt sich infolge der geringen Genauigkeit sehr kleiner Momente nichts Sicheres darüber sagen. Ganz sicher hängt aber mit den besonderen Verhältnissen im Fluoren die merkwürdige Tatsache zusammen, dass die CH_2-Gruppe im Diphenylmethan *o*, *p*-[3]), im Fluoren *m*- dirigiert[4]).

II.

Von stereochemischem Interesse ist der Vergleich der Dipolmomente von Fluoren und 2, 7-Dibromfluoren (XIV). Beide haben das Moment Null. Es ergibt sich daraus, dass die beiden $C—Br$-Valenzen auf einer Geraden liegen, dass also die beiden Sechsringe nicht merklich gegen die Ebene des Fünfringes nach derselben Seite „geneigt" sind, wie wiederholt, zuletzt von E. BERGMANN[5]) angenommen worden ist. Nachdem durch die Arbeiten von KLIEGL[6]) solcher Annahme auch chemisch der Boden entzogen worden ist, spricht heute nichts mehr für eine Abweichung des Fluorens vom uniplanaren Bau[7]).

---

[1]) E. HÜCKEL, Z. Physik **70**, 204. 1931. [2]) Der Übergang von (IX) in (I) verläuft, wie BERGMANN und HERVEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 893. 1929) vermutet haben, über ein Methylenradikal; als Zwischenstufe hat man wohl die Verbindung $(C_6H_4)_2C\langle^{Na}_{Cl}$ anzunehmen (vgl. KLEUCKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2587. 1929. A. LEISER, Diss., Berlin 1932). [3]) BEILSTEIN, Bd. V, S. 589, Berlin 1922. [4]) BEILSTEIN, Bd. V, S. 626, Berlin 1922. Erg.-Bd. V, S. 300, Berlin 1930. COURTOT, Ann. Chim. (10) **14**, 5. 1930. [5]) E. BERGMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1617. 1930, dort auch Literatur. [6]) KLIEGL, letzte Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2420. 1931. [7]) Unser Befund besagt strenggenommen nur, dass das Fluorensystem nicht einseitig gewinkelt sein kann. Er wäre an sich noch mit der Annahme vereinbar, dass der eine Sechsring relativ zum Fünfring nach oben, der andere nach unten geneigt ist. Doch gibt es für eine solche Annahme bisher keine positiven Anhaltspunkte.

Mit Hilfe von Dipolmessungen haben wir noch eine andere, gelegentlich schon von WIELAND und KRAUSE[1]) aufgeworfene Frage zu beantworten versucht: Erleidet das Biphenyl eine Deformation, wenn man zwei ortho-Stellen durch die CH_2-Gruppe des Fluorens oder die CO-Gruppe des Fluorenons verknüpft? Wenn es keine Deformation erlitte, müssten die beiden Teilmomente (NO_2 und CO) im 2-Nitrofluorenon (XV) aufeinander senkrecht stehen, was natürlich mit einer Ablenkung der beiden von den Ringen zum CO führenden Valenzen verknüpft wäre. Andererseits müsste der Winkel zwischen dem NO_2- und dem CO-Moment, wie sich zeigen lässt, 79° betragen, wenn alle vier an der Ringbildung beteiligten Aussenvalenzen der beiden Benzolringe gleich weit aus der durch das Benzolmodell gegebenen Lage abgelenkt werden und das Modell eben bleibt. Aus den Momenten des Fluorenons und 2-Nitrofluorenons, die wir zu 3·29[2]) bzw. 5·44 bestimmten, sowie aus dem der Nitrogruppe (3·98) errechnet sich der fragliche Winkel zu 86°. Das wirkliche Modell ist also ein Mittelding zwischen den beiden angegebenen extremen Möglichkeiten, d. h. dass beim Einbau des Carbonyls in das System des Biphenyls eine (nicht sehr grosse) Verdrückung des letzteren stattfindet, dergestalt, dass die freibleibenden ortho-Kohlenstoffatome (4 und 4′) auseinanderrücken. Diese Folgerung wird gestützt durch die Tatsache[3]), dass es nicht gelingt, in der Fluorenon-4-carbonsäure (XVI) neuerlichen Ringschluss herbeizuführen[4]).

Br — CH_2 — Br (XIV) CO — NO_2 (XV) $COOH$ — CO (XVI)

[1]) WIELAND und KRAUSE, Lieb. Ann. **443**, 135. 1925. [2]) Dass das Moment des Fluorenons grösser ist als das des Benzophenons (2·95), zeigt wieder die Sonderstellung des Fluorens gegenüber dem System des Diphenylmethans. Fluorenon hat dasselbe Moment wie 2, 3-Diphenylindon (BERGMANN, MAGAT und WAGENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2576. 1930); beide Ketone zeichnen sich vor dem Benzophenon durch ihre Farbigkeit aus. Das höhere Moment ist wie die Farbe offenbar durch die Tatsache bedingt, dass das Carbonyl zu einem gekreuzt-konjugierten System von Doppelbindungen gehört (vgl. das Moment 3·28 des Dibenzalacetons: HASSEL und NAESHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 441. 1929). [3]) MILLS, PALMER und TOMKINSON, J. chem. Soc. London **125**, 2365. 1924. [4]) An sich sollte man den erörterten Verdrückungseffekt auch am Dipolmoment des 2, 7-Dibromfluorens auffinden können. Doch ist infolge der geringen Genauigkeit des Fluorenmoments das beim Grundkohlenwasserstoff im Gegensatz zum Fluorenon nicht möglich.

XVII (Strukturformel: H, NH_2, NH_2) XVIII (Strukturformel: CO, $COOH$)

III.

Die Feststellung des ebenen Baues des Fluorensystems hat zweifellos etwas Unbefriedigendes. Sie gibt nämlich keine Erklärung für die Tatsache, dass es nicht gelingt, solche Fluorenderivate in optische Antipoden zu zerlegen, die in der 9-Stellung und in einem Ring je einen Substituenten tragen, z. B. das 2, 9-Diaminofluoren (XVII), wie von BADER[1]) sowie von BENNETT und NOYES[2]) gezeigt worden ist. BADER hat die Vermutung ausgesprochen, dass das H-Atom und die Aminogruppe am Kohlenstoffatom 9 nicht die durch das Tetraedermodell vorgeschriebene Lage oberhalb und unterhalb der Ebene des Fünfringes einnehmen, sondern dass sie infolge der Wechselwirkung der Aminogruppen aufeinander gleichfalls in besagte Ebene verschoben sind. Wir haben das Dipolmoment des 2, 9-Diaminofluorens zu $1{\cdot}96 \cdot 10^{-18}$ bestimmt. Dieser Wert schliesst die beiden nachstehenden Modelle aus, die der von BADER geforderten Abstossung entsprechen:

(Strukturformeln: NH_2, NH_2, H — NH_2, NH_2, H)

Ersteres würde[3]) das Moment 0·13, d. h. etwa Null bedingen, letzteres das Moment 1·50 (Zusammensetzung der zwei NH_2-Vektoren unter dem Winkel 120°). Wie eine hier nicht näher wiederzugebende Rechnung zeigt[4]), stimmt das gefundene Moment sehr gut mit dem normalen, tetraedrischen Modell überein. Die Frage der Unspaltbarkeit des 2, 9-Diaminofluorens bleibt also weiter ungeklärt.

Wir haben im Zusammenhang mit diesen Überlegungen versucht, Fluorenon-4-carbonsäure (XVI) und Fluorenon-1-carbonsäure (XVIII) in optische Antipoden zu zerlegen, und zwar mit Hilfe der gut kristallisierenden Brucinsalze. Das gelang jedoch nicht[5]).

---

[1]) BADER, Diss., München 1926. [2]) BENNETT und NOYES, J. Am. chem. Soc. **52**, 3437. 1930. [3]) Nach den oben gemachten Ausführungen sind für die beiden NH_2-Gruppen in 2 und 9 die Werte 1·56 und 1·43 angenommen. [4]) Vgl. Diss. HOFFMANN, Berlin 1932. [5]) MILLS, PALMER und TOMKINSON (loc. cit.) stellten bereits das Brucinsalz der Fluorenon-4-carbonsäure dar, haben jedoch keine experimentellen Angaben darüber gemacht.

Messungen.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Fluoren. $t = 14·2°$ C[1].									
0	78	0·88550	2.2968	2·2968	26·5848	26·58483	—	—	→
0·008063	78·710	0·88842	—	2·304566	—	26·85018	—	59·49	—
0·009325	78·821	0·88887	—	2·305854	—	26·89273	—	59·60	—
0·01202	79·058	0·88985	—	2·308608	—	26·98366	—	59·76	—
0·01841	79·620	0·89216	—	2·315190	—	27·19932	—	59·97	—
0·06101	83·368	0·90757	2·3631	—	28·6980	—	61·22	—	1·51[2]
0·06769	83·957	0·90999	2·3735	—	28·9747	—	61·89	—	2·18[2]
0·07686	84·764	0·91331	2·3796	—	29·2353	—	61·06	—	1·35[2]
$P_{A+O}^{\infty} = 1·68$. $\mu = 0·28 \sim 0$.									
2. Chlorfluoren. $t = 13·5°$ C.									
0	78	0·88632	2·2982	2·2982	26·5800	26·5800	—	—	→
0·02152	80·636	0·90097	2·4172	2·3236	28·7147	27·3988	125·8	63·1	62·5
0·02679	81·282	0·90456	2·4500	2.3272	29·2793	27·5600	127·3	63·2	64·1
0·03202	81·922	0·90812	2·4788	2·3325	29·7860	27·7453	126·7	63·0	63·7
$P_{A+O}^{\infty} = 66·6$. $\mu = 1·76$.									
3. Dichlorfluoren. $t = 19·8°$ C.									
0	78	0·87888	2·2844	2·2844	26·6050	26·6050	—	—	→
0·01207	79·895	0·88869	2·3604	2·2960	28·0480	27·1213	177·1	69·4	107·7
0·01511	80·371	0·89115	2·4064	2·3011	28·7853	27·2818	171·0	71·4	99·6
0·02453	81·851	0·89881	2·4681	2·3113	29·9227	27·6807	161·9	70·4	91·5
0·02869	82·504	0·90219	2·4999	2·3162	30·4813	27·8869	161·7	71·3	90·4
$P_{A+O}^{\infty} = 114·0$. $\mu = 1·85$.									
4. Fluorenon. $t = 17·5°$ C.									
0	78	0·88160	2·2890	2·2890	26·5894	26·5894	—	—	→
0·006722	78·686	0·88533	2·4022	2·2963	28·3093	26·8163	282·5	60·1	222·4
0·009318	78·950	0·88677	2·4466	2·3001	28·9033	26·9165	281·4	61·7	219·7
0·01511	79·542	0·88998	2·5450	2·3078	30·3822	27·1331	277·6	62·6	215·0
0·02519	80·569	0·89557	2·7167	2·3193	32·7431	27·4788	270·9	61·9	209·0
$P_{A+O}^{\infty} = 229$. $\mu = 3·29$.									
5. 2-Nitrofluorenon. $t = 10·7°$ C[3].									
0	88	1·03620	2·6476	2·6476	30·1064	30·1064	—	—	→
0·001270	88·174	1·03682	2·7179	2·6508	30·9664	30·1864	707·4	92·8	614·6
0·001491	88·204	1·03692	2·7328	2·6514	31·1436	30·1993	725·7	92·4	633·3
0·001766	88·242	1·03706	2·7470	2·6520	31·3136	30·2157	713·5	92·0	621·5
0·002027	88·278	1·03718	2·7623	2·6530	31·4957	30·2364	715·4	94·2	621·2
$P_{A+O}^{\infty} = 642·0$. $\mu = 5·44$.									

[1]) Hier konnten die optischen und elektrischen Werte nicht an denselben Lösungen bestimmt werden (vgl. BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930). [2]) Diese Werte sind mit $P_E = 59·71$ (Mittelwert) erhalten worden. [3]) Im Gegensatz zu den anderen, in Benzol ausgeführten Messungen wurde hier aus Gründen der Löslichkeit in Dioxan gearbeitet. Dipolmessungen in diesem

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E 1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
6. 2·7-Dibromfluoren. $t = 14·7°$ C.									
0	78	0·88491	2·2946	2·2946	26·5706	26·5706	—	—	→
0·005164	79·2703	0·89513	—	2·3031	—	26·8169	—	74·27	—
0·01064	80·617	0·90597	2·3088	2·3129	27·0269	27·0875	69·47	75·17	~0
0·01344	81·306	0·91151	2·3129	2·3180	27·1531	27·2269	69·92	75·41	~0
$P^{\infty}_{A+O} = 0$. $\mu = 0$.									
7. 2·9-Diaminofluoren. $t = 17·8°$ C[1].									
0	88	1·03025	2·3933	2·3933	27·0881	27·0881	—	—	→
0·01142	89·234	1·03422	2·4930	2·4229	28·6707	27·7575	165·6	85·7	79·9
0·01423	89·537	1·03520	2·5150	2·4296	29·0227	27·1956	163·1	85·2	77·9
0·01749	89·889	1·03633	2·5426	2·4373	29·4550	28·0956	162·4	84·7	77·7
0·02271	90·452	1·03814	2·5891	2·4513	30·1693	28·4000	162·8	84·9	77·9
$P^{\infty}_{A+O} = 81·25$. $\mu = 1·96$.									

Präparate.

Fluoren und Fluorenon standen uns in grösster Reinheit von anderen Versuchen her zur Verfügung. 2, 7-Dibromfluoren wurde nach SIEGLITZ[2]), 2, 9-Diaminofluoren nach BENNETT und NOYES[3]), 2-Nitrofluorenon nach DIELS[4]), 9-Chlorfluoren nach STAUDINGER[5]), 9, 9-Dichlorfluoren nach SCHLENK und BERGMANN[6]) dargestellt.

Brucinsalz der Fluorenon-1-carbonsäure (XVI).

Die siedenden alkoholischen Lösungen von 1·1 g Fluorenon-1-carbonsäure[7]) und 2·3 g Brucin wurden gemischt. Beim Eindunsten hinterblieben gelbe Drusen, die aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die völlig einheitlich kristallisierte Substanz schmolz unter Zersetzung bei 122° und liess sich durch fraktionierte Kristallisation nicht in verschieden drehende Produkte zerlegen. Ausbeute: 2·5 g. Das Salz kristallisiert mit 2 Mol Methylalkohol. 0·1200 g Substanz, mit Methanol auf 10 cm³ Lösung gebracht, drehten im 1-dm-Rohr

Lösungsmittel hat bereits WILLIAMS (J. Am. chem. Soc. **52**, 1831, 1838. 1930) durchgeführt, der in ihm dieselben Dipolwerte wie in den üblichen fand. Immerhin glauben wir, dass die etwas zu hoch gefundene Elektronenpolarisation auf einen — leicht verständlichen — Einfluss der Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen ist. In Anbetracht der grossen Gesamtpolarisation macht dieser Fehler aber nichts aus.

[1]) Siehe Anm. 3, S. 97. [2]) SIEGLITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1236. 1920. [3]) BENNETT und NOYES, loc. cit. [4]) DIELS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1764. 1901. [5]) STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3060. 1906. [6]) SCHLENK und BERGMANN, Lieb. Ann. **463**, 199, Anm. 1928. [7]) Darstellung nach FITTIG und GERHARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 2142. 1877.

bei 20° um $-0{\cdot}24°$. $[\alpha]^{20} = 20°$. — 2·7428 g Substanz verloren im Vakuum bei 55° (sd. Aceton) 0·2549 g an Gewicht. $C_{37}H_{34}O_7N_2 + 2CH_3OH$. Ber. CH_3OH 9·4 %. Gef. CH_3OH 9·3 %. 0·1970 g Substanz: 0·5190 g CO_2 und 0·1011 g H_2O. $C_{37}H_{34}O_7N_2$. Ber. C 71·8, H 5·5. Gef. C 71·9, H 5·7.

Brucinsalz der Fluorenon-4-carbonsäure (XVII).

Die siedenden alkoholischen Lösungen von 2·2 g Fluorenon-4-carbonsäure[1]) und 4·7 g Brucin wurden vereinigt. Beim Erkalten fielen 4·8 g gelbe Nadeln aus, die Kristallalkohol enthielten und daher sehr unscharf sich zwischen 70° und 100° zersetzen. Aus Propylalkohol abgeschrägte, gelbe Prismen vom scharfen Smp. 199° bis 200°. Die Substanz zeichnet sich durch auffallende Hygroskopizität aus. Eine Zerlegung in Komponenten gelang ebensowenig wie die Isolierung eines zweiten Produkts aus den Mutterlaugen. 0·1231 g Substanz: 0·3244 g CO_2 und 0·0632 g H_2O. $C_{37}H_{34}O_7N_2$: Ber. C 71·8, H 5·5. Gef. C 71·9, H 5·7. 0·0511 g Substanz, mit Chloroform auf 10 cm³ gebracht, drehten im 1-dm-Rohr um $-0{\cdot}07°$ (bei 20°) $[\alpha]^{20} = -13{\cdot}7°$.

Die vorstehende Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft ausgeführt worden. Wir danken ihr für die Bewilligung eines Arbeitskredits und eines Stipendiums an den einen von uns (E.).

---

[1]) Graebe und Aubin, Lieb. Ann. **247**, 275. 1888.

Die Dipolmente einiger organischer Stickstoffverbindungen[1].

Von

Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 22. 1. 32.)

Aus den Dipolmomenten von *p*-Fluor-, *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jodanilin wird der „charakteristische" Winkel der NH_2-Gruppe zu etwa 42° errechnet. Die Momente des *p*-Methyl-, *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylsenföls lassen erkennen, dass die $N=C=S$-Gruppe linear gebaut wird. Es wird ihre Konstitution, besonders in bezug auf ihr Raman-Spektrum, diskutiert.

I.

Bekanntlich verhält sich der dreiwertige Aminostickstoff in organischen Verbindungen stereochemisch so, als ob er mit den drei von ihm ausgehenden Valenzen in einer Ebene läge, während physikalische Feststellungen[2]) ihn übereinstimmend als dreiseitige Pyramide erscheinen lassen. Auch das endliche Dipolmoment des Ammoniaks[3]) und der aliphatischen Amine[4]) weist darauf hin. Ein gewisses Mass für die Abweichung vom ebenen Bau liegt in dem Grad der Abweichung des Substituenten $-NH_2$ am Benzol von der „Regularität", d. h. in der Abweichung der Dipolmomente *p*-halogenierter Aniline von dem durch einfache vektorielle Addition der Substituentenmomente errechneten Wert. Bei Beginn unserer Versuche lagen nur zwei Werte [3·00[5]) und 2·93[6])] für *p*-Chloranilin vor; nach ihrem Abschluss hat Tiganik[7]) als Dipolmoment von *p*-Chloranilin 2·97, von *p*-Bromanilin 2·99 angegeben. Wir selbst haben für *p*-Fluoranilin 2·75, für *p*-Chloranilin 2·90, für *p*-Bromanilin 2·87 und für *p*-Jodanilin

---

[1]) 10. Mitteilung über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 9. Mitteilung vgl. die vorhergehende Arbeit. [2]) Vgl. Debye, Polare Molekeln. Ferner H. Mark, Z. Krist. **61**, 532. 1924. Über das Röntgenogramm des festen NH_3 vgl. de Smedt, Bl. Acad. Belg. (5) **11**, 655. 1925. [3]) C. T. Zahn, Physic. Rev. **27**, 455. 1926. M. Jona, Physikal. Z. **20**, 14. 1919. H. E. Watson, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 43. 1927. Keyes und Kirkwood, Physic. Rev. **36**, 1570. 1930. [4]) Vgl. die Tabellen zu Debye, Polare Molekeln. [5]) Fogelberg und Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [6]) Hassel und Eide, Tidsskr. for Kjemi og Bergvesen **10**, 93. 1930. [7]) Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 135. 1931.

2·82 gefunden. Die Übereinstimmung mit den Werten der genannten anderen Autoren ist befriedigend.

Die durch einfache Addition der Absolutbeträge der NH_2- und Halogenvektoren erhaltenen Werte für die vier Halogenaniline sind 3·00, 3·11, 3·04 und 2·85 — die gefundenen Werte sind also sämtlich kleiner als die theoretischen. Von BERGMANN und ENGEL[1]) ist angegeben worden, wie sich der Winkel φ berechnet, den das Moment einer irregulären Gruppe mit dem Valenzstrich bildet. Wenn das Moment des disubstituierten Moleküls $X.C_6H_4.Y$ μ_1, das des irregulären Substituenten X μ_2 und das des regulären Y μ_3 ist, so folgt:

$$\mu_1^2 = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 - 2\mu_2\mu_3\cos\varphi}.$$

Dieselbe Formel hat TIGANIK[1]) angewendet, um den Winkel φ für die Aminogruppe zu berechnen. Aus unseren Werten ergibt sich:

p-Fluoranilin	$\varphi = 45°$,
p-Chloranilin	$\varphi = 43°$,
p-Bromanilin	$\varphi = 38·5°$,
p-Jodanilin	$\varphi = 17°$.

Den aus dem Moment des p-Jodanilins errechneten φ-Wert halten wir deswegen für weniger genau als die gut übereinstimmenden anderen drei, weil für die genannte Verbindung infolge ihrer ziemlich grossen Zersetzlichkeit das Moment nicht ganz fehlerfrei sein dürfte[2]).

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die NH_2-Gruppe ist ein irregulärer Substituent und durch den Winkel $\varphi \sim 42°$ charakterisiert.

II.

Im Zusammenhang mit den Anilinen interessierten uns auch die aromatischen Senföle, weil — worauf BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR[3]) schon vor einiger Zeit hingewiesen haben — die Bestimmung des Moments p-substituierter Phenylsenföle eine Entscheidung zwischen der klassischen Formel (I) und der von DADIEU und KOHLRAUSCH[4]) auf

[1]) BERGMANN und ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930, und zwar S. 119. [2]) Es ist auch nicht ganz ausgeschlossen, dass Jodbenzol, also aromatisch gebundenes Jod, ein höheres Moment hat als wir bisher angenommen haben. So hat TIGANIK den Wert 1·38 gefunden (Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931; vgl. A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 264. 1930), während WALDEN und WERNER (Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929) 1·25, BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930) 1·30 angeben. [3]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930, und zwar S. 402. [4]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930, und zwar S. 268.

Grund der RAMAN-Spektren vorgeschlagenen Struktur (II) zu entscheiden gestattet:

$$\text{(I)}\ C_6H_5 \cdot N = C = S. \qquad \text{(II)}\ C_6H_5 - N\overset{\textstyle\equiv C}{\underset{\textstyle\diagdown S.}{}}\ \ (C|S) \qquad \text{(III)}\ C_6H_5 - \overset{+}{N} \equiv C - \overset{-}{S}.$$

Nur nach Formel (I) kann sich die Senfölgruppe — wenn überhaupt — als regulärer Substituent erweisen. Das ist in der Tat der Fall. Die für *p*-Methylphenylsenföl, *p*-Chlorphenylsenföl und *p*-Bromphenylsenföl von uns bestimmten Momente 3·32, 1·55 und 1·54 sind von den durch einfache geometrische Addition der Substituentenmomente zu erhaltenden Werten[1]) 3·40, 1·44 und 1·51 so wenig verschieden, dass Formel (I) sichergestellt erscheint[2]). Die kaum sicher feststellbaren Differenzen können noch einer eventuellen Winkelung am Stickstoff zugeschrieben werden; aber der Vergleich der Senfölmomente mit denen der Aniline zwingt geradezu zu der Annahme, dass im System der Senföle die Winkelung am dreiwertigen Stickstoff verschwunden ist, was übrigens auch aus dem Studium der kristallinflüssigen Erscheinungen folgt[3]). Die erwähnte Annahme wird man folgerichtig auch auf das sehr ähnliche System der Azide übertragen können, was von Wichtigkeit ist für die Beurteilung ihres räumlichen Baues[4]).

Die Tatsache, dass im RAMAN-Spektrum der Senföle die der dreifachen Bindung zuzuordnende Frequenz auftritt, steht natürlich im Widerspruch mit der klassischen Formel. Da die Dipolmessungen aber eine „echte" cyclische Struktur unmöglich zulassen, sei auf die Möglichkeit hingewiesen, dass Formel (III) den Molekülen des Phenylsenföls (oder vielleicht nur einem Teil von ihnen) zukommt, in der die

[1]) Für diese Rechnung haben wir das Moment des Phenylsenföls an einem besonders reinem Präparat zu 3·00 bestimmt. Früher (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930) hatten wir 2·76 angegeben, doch ist dieser Wert entstellt gewesen durch eine unrichtige graphische Extrapolation der P_{A+O}. Es ist nach unseren damaligen Messungen $\mu = 2{\cdot}88$, $P^{\infty} = 168{\cdot}5$ (nicht 158·5). Für die neuerliche Untersuchung wurde nicht einfach käufliches Phenylsenföl wiederholt umdestilliert, sondern es wurde Anilin, das nach der Vorschrift von HANTZSCH und FREESE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2531, 2966. 1894) durch Kochen mit Aceton und anschliessende Destillation als farblose, blau fluorescierende Flüssigkeit erhalten wurde, nach E. FISCHER (Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, S. 8 bis 9, Braunschweig 1922) in Phenylsenföl übergeführt. [2]) Dasselbe schliesst W. PERSCHKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3054. 1929) aus Parachorbestimmungen. [3]) Vgl. D. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2824. 1929. [4]) Vgl. L. E. SUTTON, Nature **128**, 639. 1931. T. C. SUTTON, Nature **128**, 872. 1931. E. BERGMANN u. W. SCHÜTZ, Nature **128**, 1077. 1931, sowie eine demnächst erscheinende Arbeit der letztgenannten Autoren.

Bindung zwischen N und S ionogen ist[1]). Das Senföl wäre danach ein Zwitterion — dabei müssen bekanntlich der positive und negative Pol keineswegs in räumlicher Nähe sein — und enthält bei Erhaltung seiner linearen Gestalt eine dreifache Bindung.

Wir haben schliesslich noch das Thionylanilin $C_6H_5—N=S=O$ in den Kreis unserer Versuche gezogen und für diese Verbindung das Moment 2·06 gefunden.

Präparate[2]).

p-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jodanilin waren Sammlungspräparate, die durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt wurden.

p-Fluoranilin stellten wir in Anlehnung an die Vorschrift von SCHIEMANN und PILLARSKY[3]) durch Reduktion von *p*-Fluornitrobenzol dar: 30 g *p*-Fluornitrobenzol in 100 cm³ Alkohol wurden in eine Auflösung von 240 g Zinnchlorür in 240 cm³ konzentrierte heisse Salzsäure eingetragen; nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde ½ Stunde am Wasserbad erhitzt, die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, in Alkali gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde durch Ausäthern isoliert und durch Destillation gereinigt ($Kp._{775}$ 189°). Ausbeute: 16 g.

p-Methylphenylsenföl. Nach der Vorschrift von DYSON, HUNTER, JONES und STYLES[4]) wurde aus 100 g *p*-Toluidin di-*p*-tolylthioharnstoff hergestellt. 50 g davon wurden durch Erwärmen mit 60 cm³ Acetanhydrid in Lösung gebracht, noch 1 Minute am Sieden erhalten, in Wasser gegossen und mit Dampf destilliert. Das übergehende Senföl wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Eindampfen im Vakuum destilliert. 21 g vom $Kp._{24}$ 130° bis 131°. Die Verbindung erstarrte beim Erkalten sofort und quantitativ.

p-Chlorphenylsenföl[5]). 100 g *p*-Chloranilin werden mit 115 cm³ Alkohol und 45 cm³ Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von

---

[1]) Der Parachor der Formeln (I) und (III) ist identisch, da bekanntlich das Äquivalent der dreifachen Bindung genau gleich ist dem Äquivalent zweier Doppelbindungen, und die ionogene Bindung zwischen N und S in Formel (III) kaum einen Beitrag zum Parachor liefert, so wie es auch die „semipolare Bindung" nicht tun soll.

[2]) Bei der Darstellung der Präparate für diese und die beiden folgenden Arbeiten wurden wir von Frl. A. SCHERLING in dankenswerter Weise unterstützt.

[3]) SCHIEMANN und PILLARSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3035. 1929, und zwar S. 3041.

[4]) DYSON, HUNTER, JONES u. STYLES, J. Indian chem. Soc. **8**, 147. 1931, und zwar S. 166.

[5]) Die Einwirkung von Jod nach LOSANITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 156. 1872; vgl. BEILSTEIN und KURBATOW, Lieb. Ann. **176**, 49. 1875) führte ebensowenig zum Ziel wie die von rauchender Salzsäure (vgl. z. B. WEITH und LANDOLT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 716. 1875).

0·5 g Schwefel 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 50 g Di-*p*-chlorphenylthioharnstoff rein aus. Man kocht mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid[1]) 30 Minuten, giesst in heisses Wasser, destilliert mit Wasserdampf und äthert aus. An reinem Senföl werden so 10 g erhalten, die bei 24 mm und 135° bis 136° sieden (Smp. 47°).

p-Bromphenylsenföl. 50 g *p*-Bromanilin, 40 cm³ Alkohol, 20 cm³ Schwefelkohlenstoff und 0·2 g Schwefel werden 6 Stunden gekocht[2]). Die schon in der Siedehitze einsetzende Kristallabscheidung vervollständigt sich in der Kälte. Man erhält 28 g Di-*p*-bromphenylthioharnstoff, der aber einen erheblich höheren Schmelzpunkt zeigt, als in der Literatur[3]) angegeben. Nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol, das lange, blitzende Nadeln liefert, liegt er scharf bei 184°. 0·1283 g Substanz: 0·1908 g CO_2 und 0·0321 g H_2O. $C_{13}H_{10}N_2SBr_2$: Ber. C 40·4 %, H 2·6 %. Gef. C 40·6 %, H 2·8 %. 24 g des Thioharnstoffs werden mit 28 cm³ Acetanhydrid in der bei der Chlorverbindung angegebenen Weise verarbeitet. Ausbeute: 4·5 g. $Kp._{24}$ 150°. Smp. 58°[4])

Thionylanilin stellten wir nach MICHAELIS und HERZ[5]) dar. 50 g Anilinchlorhydrat ergaben 37 g Thionylanilin vom $Kp._{21}$ 92°.

Messungen.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. *p*-Fluoranilin. $t = 23·5°$ C.									
0·	78	0·87452	2·2769	2·2769	26·6288	26·6288	—	—	→
0·01608	78·531	0·87998	2·4430	2·2793	28·3847	26·6794	173·13	29·78[6])	143·30
0·02099	78·693	0·88165	2·4931	2·2801	29·6607	26·6950	171·06	29·78	141·28
0·03109	79·026	0·88508	2·6036	2·2821	31·1014	26·7331	170·49	29·99	140·50
0·04159	79·372	0·88864	2·6993	2·2838	32·2977	26·7675	162·95	29·97	132·98

$P^{\infty}_{A+O} = 157·0$. $\mu = 2·75$.

[1]) Vgl. HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2246. 1899. [2]) Siehe Anm. 4, S. 103. [3]) 178°: OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 409. 1869. v. BRAUN und BESCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4376. 1906. [4]) Den von WEITH und LANDOLT (loc. cit.) angegebenen Smp. 60° bis 61° haben wir auch durch Umkristallisieren aus Petroläther nicht erreichen können. [5]) MICHAELIS und HERZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3481. 1890. **24**, 746. 1891. [6]) Der Mittelwert aus diesen Zahlen 29·88 stimmt gut mit dem von SCHIEMANN (Z. physikal. Ch. (A) **156**, 397. 1931, und zwar S. 406) angegebenen experimentellen (29·68) und berechneten (29·72) Wert für die Molekularrefraktion (*D*-Linie) überein.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E 1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
2. p-Chloranilin. $t = 24·4°$ C.									
0	78	0·87344	2·2751	2·2751	26·6350	26·6350	—	—	→
0·01366	78·676	0·87933	2·4381	2·2800	28·9913	26·7576	199·19	35·62	163·57
0·01858	78·920	0·88146	2·5064	2·2824	29·9293	26·8119	203·96	36·16	167·80
0·02782	79·377	0·88545	2·6477	2·2867	31·8714	26·9088	214·85	36·48	178·37
0·03649	79·806	0·88919	2·7388	2·2923	32·9321	27·0213	198·22	37·23	160·89
$P^{\infty}_{A+O} = 175·0$. $\mu = 2·90$.									
3. p-Bromanilin. $t = 23·4°$ C.									
0	78	0·87464	2·2771	2·2771	26·6313	26·6313	—	—	→
0·01032	78·970	0·88475	2·3975	2·2818	28·3640	26·7188	194·57	35·11	159·46
0·01691	79·590	0·89121	2·4823	2·2869	29·5340	26·8094	198·26	37·38	160·88
0·02280	80·143	0·89698	2·5635	2·2900	30·6120	26·8669	201·20	36·96	164·24
0·02723	80·560	0·90132	2·6177	2·2934	31·3129	26·9256	198·56	37·44	161·12
$P^{\infty}_{A+O} = 171·0$. $\mu = 2·87$.									
4. p-Jodanilin. $t = 24·6°$ C.									
0	78	0·87320	2·2747	2·2747	26·6369	26·6369	—	—	→
0·00810	79·142	0·88214	2·3709	2·2806	28·1383	26·8394	212·06	51·63	160·43
0·01097	79·547	0·88530	2·4246	2·2838	28·6544	26·9281	210·55	53·19	157·36
0·01657	80·339	0·89149	2·4726	2·2876	29·6707	27·0631	209·56	52·34	157·22
0·02691	81·805	0·90297	2·5321	2·2938	30·6257	27·2975	174·44	51·12	123·32
$P^{\infty}_{A+O} = 165·0$. $\mu = 2·82$.									
5. p-Methylphenylsenföl. $t = 20·5°$ C.									
0	78	0·87806	2·2830	2·2830	26·6106	26·6106	—	—	→
0·01718	79·220	0·88511	2·5712	2·2961	30·7629	27·0025	268·30	49·42	218·88
0·02047	79·457	0·88646	2·6321	2·2992	31·5800	27·0850	269·34	49·76	219·58
0·02512	79·783	0·88937	2·7049	2·3034	32·5060	27·1675	261·31	48·78	212·53
0·02923	80·076	0·89006	2·7757	2·3074	33·4515	27·3075	260·62	50·45	210·17
$P^{\infty}_{A+O} = 232$. $\mu = 3·32$.									
6. p-Chlorphenylsenföl. $t = 19·4°$ C.									
0	78	0·87936	2·2852	2·2852	26·6025	26·6025	—	—	→
0·02116	79·932	0·89350	2·3566	2·3055	27·7306	27·1381	79·90	51·91	[27·99]
0·02384	80·181	0·89540	2·3796	2·3080	28·0880	27·1881	88·92	51·17	37·75
0·02708	80·499	0·89758	2·3864	2·3112	28·3393	27·3075	90·73	52·13	38·10
0·03050	80·790	0·89988	2·3990	2·3143	28·4220	27·3525	86·26	50·60	35·66
$P^{\infty}_{A+O} = 50·75$. $\mu = 1·55$.									
7. p-Bromphenylsenföl. $t = 20·4°$ C.									
0	78	0·87·898	2·2832	2·2832	26·6088	26·6088	—	—	→
0·01922	80·614	0·90·039	2·3581	2·3062	27·9000	27·1075	93·78	54·77	39·07
0·02175	80·958	0·90·331	2·3648	2·3095	28·0240	27·2331	91·69	55·32	36·37
0·02431	81·307	0·90·627	2·3702	2·3124	28·1287	27·3031	89·12	54·52	34·60
0·02704	81·678	0·90·942	2·3781	2·3152	28·2707	27·3750	88·06	54·30	33·76
$P^{\infty}_{A+O} = 50·0$. $\mu = 1·54$.									

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
8. Thionylanilin. $t = 19·6°$ C.									
0	78	0·87912	2·2848	2·2848	26·6038	26·6038	—	—	→
0·01924	78·923	0·88609	2·3788	2·2960	28·0467	26·8706	121·97	44·23	77·74
0·02140	79·306	0·88898	2·4205	2·3015	28·6673	26·9931	123·00	44·79	78·21
0·02173	79·813	0·89281	2·4636	2·3095	29·3129	27·1706	117·73	45·67	32·06
$P^{\infty}_{A+O} = 89·4$. $\mu = 2·6$.									
9. Phenylsenföl. $t = 19·6°$ C.									
0	78	0·87912	2·2848	2·2848	26·6038	26·6038	—	—	→
0·00693	78·395	0·88083	2·3797	2·2900	28·0369	26·7619	233·38	49·42	183·96
0·01650	78·940	0·88320	2·4975	2·2979	29·7607	26·9913	217·94	50·09	167·85
0·02255	79·285	0·88469	2·5680	2·3029	30·7614	27·1356	210·91	50·18	160·73
0·02485	79·417	0·88526	2·6044	2·3050	31·2587	27·1950	213·90	50·39	163·51
$P^{\infty}_{A+O} = 190·0$. $\mu = 3·00$.									

Die Ausführung der vorliegenden Arbeit wurde uns durch einen Arbeitskredit der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

Über die Dipolmomente einiger aromatischer Sauerstoff- und Schwefelverbindungen[1]).

Von

Ernst Bergmann und **Maria Tschudnowsky.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 22. 1. 32.)

Aus den Dipolmomenten von *p*-Fluor-, *p*-Brom- und *p*-Jodanisol ergibt sich ebenso wie aus den schon bekannten von *p*-Nitro-, *p*-Chlor- und *p*-Methylanisol, dass der „charakteristische" Winkel der OCH_3-Gruppe stets nahezu konstant ist. Beim Vergleich der Dipolmomente von Diphenylsulfid, *p*-Chlordiphenylsulfid, *p*, *p'*-Dichlordiphenylsulfid, Diphenyläther, *p*-Nitrodiphenyläther, *p*-Methyl-, *p*-Brom- und *p*, *p'*-Dibromdiphenyläther ergibt sich, dass hier der Winkel φ nicht konstant ist (abstossende Wechselwirkung der *p*-Substituenten?). Es wird ferner das Moment von Biphenylsulfid gemessen und diskutiert, sowie das von Diphenyldisulfid und *p*, *p'*-Dinitrodiphenyldisulfid bestimmt.

Von Bergmann und Engel[2]) ist ein Verfahren[3]) angegeben worden, die Dipolmomente solcher Benzoldisubstitutionsprodukte auszuwerten, die einen „regulären" und in *p*-Stellung dazu einen „irregulären", gewinkelten Substituenten enthalten. Zwischen dem Winkel φ, den der Vektor des letzteren Substituenten (absoluter Betrag ξ) mit dem zugehörigen Valenzstrich bildet, dem Moment η des regulären Substituenten und dem gemessenen Moment des Moleküls μ besteht die Beziehung:

$$\cos\varphi = \frac{\xi^2 + \eta^2 - \mu^2}{2\,\xi\,\eta} \quad (0 \leqq \varphi \leqq 180^\circ).$$

Wir hatten schon vor einiger Zeit[4]) durch Vergleich der Momente von *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitrophenol festgestellt, dass der für die OH-Gruppe charakteristische Winkel innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite konstant ist, und haben an etwas umfangreicherem Material dasselbe jetzt für die OCH_3-Gruppe gezeigt (vgl. Tabelle 1).

---

[1]) 11. Mitteilung über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 10. Mitteilung vgl. die vorstehende Arbeit. [2]) Bergmann und Engel, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930. [3]) Dieselbe Formel haben — in etwas allgemeinerer Weise — inzwischen Tiganik (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 135. 1931) und O. Fuchs (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 339. 1931) abgeleitet. [4]) Bergmann, Engel und Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930.

Tabelle 1.

Substanz	Dipol-moment	Winkel in Grad	Bemerkungen
p-Fluoranisol . .	2·09	78	$\xi = 1{\cdot}23$ $\eta = -1{\cdot}45$
p-Chloranisol[1] .	2·24	73	$\eta = -1{\cdot}56$
p-Bromanisol . .	2·12	67	$\eta = -1{\cdot}49$
p-Jodanisol . . .	2·27	66	$\eta = -1{\cdot}30$
p-Nitroanisol[2] .	4·36	67	$\eta = -3{\cdot}98$
p-Methylanisol[3]	1·20	78	$\eta = +0{\cdot}4$

In ganz analoger Weise haben wir früher[4]) aus dem Moment des Diphenylsulfids[5]) und dem des *p*-Chlordiphenylsulfids den Winkel φ für die $-SC_6H_5$-Gruppe bestimmt. Es ergibt sich der Wert 109° — der früher versehentlich angegebene Wert 71° ist das Supplement des richtigen — und daraus, wie wir angaben, der Valenzwinkel ω_s am Schwefel zu 142°. Wir haben das *p*-Chlordiphenylsulfid nochmals gemessen, weil die früher zu seiner Darstellung benutzte Methode sich nachträglich als nicht ganz einwandfrei herausgestellt hat, und das Moment zu 1·70, also nur wenig verschieden von dem früheren Wert (1·76) gefunden.

Die weitere Untersuchung der Frage und ihre Ausdehnung auf Derivate des Diphenyläthers lehrte uns eine überraschende Tatsache kennen: Im Gegensatz zu den eben dargelegten Erfahrungen an den Anisolen und zu den an den Anilinen (vgl. die vorangehende Abhandlung) sowie an den Derivaten des Benzophenons[6]) ist der Winkel φ beim Diphenyläther und Diphenylsulfid nicht unabhängig von den *p*-Substituenten. Mit den obigen Zahlenwerten berechnet sich z. B. das Dipolmoment des *p*, *p'*-Dichlordiphenylsulfids zu 2·65, während wir 0·89 gefunden haben.

Berechnet man weiter mit Hilfe der obigen Gleichung ganz formal aus den Momenten des *p*-Nitrodiphenyläthers (4·20), *p*-Bromdiphenyläthers (1·76) und *p*-Methyldiphenyläthers (1·31) sowie dem des Diphenyläthers selbst, das wir in vorzüglicher Übereinstimmung mit

---

1) Bergmann und Engel, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 85. 1931. 2) K. Höjendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1928. 3) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 683. 1928. 4) Bergmann, Engel und Sándor, loc. cit. 5) de Vries und Rodebush fanden vor kurzem (J. Am. chem. Soc. **53**, 2888. 1931) den Wert $1{\cdot}56_5$, der etwas höher liegt als der unserige (1·47). 6) Bergmann, Engel und Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 446. 1932.

BRETSCHER[1]), in ganz befriedigender mit ESTERMANN[2]) zu 1·13 bestimmten, den Winkel φ, so erhält man in den drei Fällen 87°, 97° und 108°. Die Übereinstimmung ist also wenig befriedigend. Auch hier wieder wird die Inkonstanz des Winkels φ besonders deutlich, wenn man den p, p'-Dibromdiphenyläther heranzieht, der das Moment 0·59 besitzt.

Da die Voraussetzung für die Gültigkeit der obigen Formel die Gleichheit des Winkels φ in dem Grundkörper und seinem p-Substitutionsprodukt ist, lassen sich exakte Angaben über die Winkelgrösse in unseren Verbindungen nicht machen. Rein qualitativ lässt sich sagen, dass das Molekül des p, p'-Dichlordiphenylsulfids und des p, p'-Dibromdiphenyläthers fast geradlinig gestreckt sein muss; nur so wird das kleine Moment dieser Verbindungen verständlich. Es gewinnt den Anschein, als ob hier eine (abstossende) Wechselwirkung der p-Substituenten eine Rolle spielt. Auch für den p-Nitro-, p-Brom- und p-Methyldiphenyläther nimmt die Grösse des Valenzwinkels am Schwefel in der angegebenen Reihe möglicherweise ab.

Die kürzlich von HUNTER und PARTINGTON[3]) durchgeführte Berechnung des Schwefelwinkels aus den Momenten des Schwefelwasserstoffs, Äthylmercaptans und Diäthylsulfid scheint uns deswegen nicht zwingend, weil die Annahme, die zur Verknüpfung der drei Momente gemacht wird, sicher nicht zutrifft, die Annahme nämlich, dass im Äthylmercaptan der Winkel zwischen dem Vektor des Molekülmoments und dem der SH-Gruppe (SC_2H_5-Gruppe) gleich ist dem halben Valenzwinkel des Schwefels im Schwefelwasserstoff [Diäthylsulfid[4])].

Wir haben im Zusammenhang mit den geschilderten Versuchen noch die Dipolmomente von Biphenylensulfid, Diphenyldisulfid und p, p'-Dinitrodiphenyldisulfid bestimmt:

S $\qquad C_6H_5-S-S-C_6H_5 \qquad O_2N-\langle\quad\rangle-S-S-\langle\quad\rangle-NO_2.$

---

[1]) BRETSCHER, Helv. phys. Acta **2**, 297. 1927. [2]) ESTERMANN, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 134. 1928. [3]) HUNTER und PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1931**, 2062. [4]) Im übrigen dürfte auch der für Schwefelwasserstoff nach HUND (Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925) angenommene Winkel von 62° (wie der analoge für Wasser; Literatur hierüber siehe bei BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 398, Anm. 4. 1930) nicht den Tatsachen entsprechen. So geben DADIEU und KOHLRAUSCH (Physikal. Z. **33**, 168. 1932) den Winkel 90° an. — Wir möchten die Gelegenheit benutzen, um auf folgendes hinzuweisen: Für den Winkel zwischen den $S=O$-Valenzen im Diphenylsulfon $(C_6H_5)_2SO_2$ haben wir kürzlich den Wert 109° berechnet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 457. 1932, und zwar S. 460). Dieser Wert steht in ganz befriedigender Übereinstimmung mit dem für Schwefeldioxyd von DADIEU und KOHLRAUSCH (loc. cit.) angegebenen Wert von 119° 40′. Vgl. noch CABANNES und ROUSSET, C. r. **194**, 706. 1932. [Anmerkung bei der Korrektur.]

Biphenylensulfid hat ein von Null nicht zu unterscheidendes Moment. Wir möchten diese, auf den ersten Blick überraschende Tatsache darauf zurückführen, dass die genannte Verbindung ein Benzohomologes des Thiophens ist, dessen Dipolmoment[1]) gleichfalls an der Grenze des Nachweisbaren steht. Das kleine Moment des Thiophens wiederum dürfte mit dem aromatischen Charakter dieser Substanz bzw. mit der eigenartigen, benzolähnlichen Elektronenkonfiguration zusammenhängen, die erst kürzlich E. Hückel[2]) eingehend diskutiert hat[3]). Analoges gilt für das System des Furans, dessen Dipolmoment nach Hunter und Partington[4]) ebenfalls nur klein ist — und so wird auch ohne Schwierigkeit der Befund von Bretscher[5]) verständlich, dass Biphenylenoxyd (Dibenzofuran) ein Moment von nur 0·9 hat.

Diphenyldisulfid hat das Moment 1·81, sein Dinitroderivat das Moment 3·56.

Präparate.

p-Fluoranisol wurde nach dem Verfahren von Balz und Schiemann[6]) dargestellt, indem 53 g *p*-Anisidin in der üblichen Weise diazotiert und nach dem Filtrieren mit 150 cm³ Borfluorwasserstoffsäure gefällt wurden. Das Diazoniumborfluorid kristallisierte bald aus und wurde durch Kristallisation aus einem Gemisch gleicher Teile Wasser und Methylalkohol umkristallisiert. Zers.-Punkt 140°. 0·1491 g Substanz: 15·9 cm³ N_2 (763 mm, 13°). $C_7H_7ON_2BF_4$: Ber. N 12·6. Gef. N 12·8. Die in der üblichen Weise durchgeführte Zersetzung lieferte 14 g reines *p*-Fluoranisol (Kp.$_{21}$ 60°).

p-Bromanisol wurde nach Michaelis und Weitz[7]) dargestellt (Kp.$_{21}$ 103°).

p-Jodanisol wurde nach Brenans[8]) durch Jodieren von Anisol hergestellt (F. 53°).

p-Chlordiphenylsulfid wurde auf folgendem, etwas umständlichem, aber sicher zu einem reinen Präparat führenden Wege gewonnen, nachdem sich erwiesen hatte, dass die Behandlung von Diphenylsulfoxyd mit Phosphorpentachlorid[9]) oder Thionyl-

---

[1]) Hassel und Næshagen, Tidskr. Kemi Bergvaesen **10**, 81. 1930 ($\mu = 0{\cdot}63$). [2]) E. Hückel, Z. Physik **70**, 204. 1931. [3]) Vgl. unsere 9. Mitteilung. [4]) Hunter und Partington, loc. cit. [5]) Bretscher, loc. cit. [6]) Vgl. vor allem die nach Abschluss unserer Versuche publizierte Arbeit von Schiemann, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 397. 1931, und zwar S. 415. [7]) Michaelis und Weitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 49. 1887. [8]) Brenans, Bl. Soc. chim. France (3) **25**, 819. 1901. [9]) Michaelis und Godchaux, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 763. 1891.

chlorid[1]) nicht immer zu konstant siedenden, brauchbaren Produkten führte:

$$J.C_6H_4.NH_2 \rightarrow J.C_6H_4Cl + NaS.C_6H_5 \rightarrow Cl.C_6H_4.S.C_6H_5.$$

p-Jodanilin. 200 g *p*-Jodacetanilid (Sammlungspräparat) wurde *n* in einem geräumigen Kolben mit überschüssiger Natronlauge (1·5 Liter) übergossen und mit Wasserdampf behandelt. Im Verlauf von 6 Stunden destillierten 85% der theoretisch möglichen Menge *p*-Jodanilin über; sie wurden abgesaugt und getrocknet.

p-Chlorjodbenzol[2]). 50 g *p*-Jodanilin wurden in einem Gemisch von 60 cm³ konzentrierter Salzsäure und 150 cm³ Wasser gelöst und mit 25 g Natriumnitrit diazotiert, sodann mit 30 g Kupferchlorür in 300 cm³ heisser konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden am Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und das erhaltene Öl im Vakuum destilliert. $Kp._{13}$ 108°. Smp. 56°. Ausbeute 60%.

p-Chlordiphenylsulfid. 7·2 g Natrium wurden in 140 cm³ Alkohol gelöst, 41 g Thiophenol zugesetzt und der Alkohol im Wasserstoffstrom durch Erhitzen bis auf 180° abgetrieben. Die erhaltene Masse (*Na*-Thiophenolat) wurde gepulvert und mit 90 g *p*-Chlorjodbenzol und etwas Kupferbromür auf 240° erhitzt. Die Schmiere wurde mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Zinkstaub versetzt und mit Wasserdampf behandelt, der Kolbenrückstand ausgeäthert und das *p*-Chlordiphenylsulfid durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt. $Kp._{23}$ 184°. Ausbeute 50% d. Th. 0·1348 g Substanz: 0·3232 g CO_2 und 0·0523 g H_2O. $C_{12}H_9ClS$: Ber. C 65·4, H 4·1. Gef. C 65·4, H 4·3.

Di-*p*-chlordiphenylsulfid. In Anlehnung an eine Vorschrift von LOTH und MICHAELIS[3]) wurden in 20 g Diphenylsulfoxyd allmählich 45·3 g Phosphorpentachlorid (2·2 Mol) eingetragen. Die flüssige Masse wurde 1 Stunde auf 100° erwärmt und in Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und nach dem Trocknen viermal aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 95° bis 96°. Ausbeute: 6·5 g.

Biphenylensulfid stand uns von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich zur Verfügung. Es wurde

---

[1]) LOTH und MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2547. 1894. [2]) Bei der Jodierung von diazoiertem *p*-Chloranilin erhielten wir wiederholt Produkte, die sich beim Versuch der Vakuumdestillation explosiv zersetzten. Wir zogen deshalb das oben beschriebene Verfahren vor. [3]) LOTH und MICHAELIS, loc. cit., bei der Thionylchlorid verwendet wird.

durch häufige Kristallisation aus Propylalkohol in feinen, langen Nadeln vom Smp. 99° erhalten.

Diphenyläther wurde durch wiederholtes Ausfrieren aus Petroläther gereinigt.

Auch *p*-Tolylphenyläther war ein Sammlungspräparat, das scharf bei 25 mm und 154° siedete.

Diphenyldisulfid wurde nach OTTO[1]) dargestellt und wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert (Smp. 60°).

Ebenso wurde *p, p'*-Dinitrodiphenyldisulfid nach Literaturangaben[2]) dargestellt und durch wiederholte Kristallisation aus Benzol gereinigt (Smp. 180°).

p-Nitrodiphenyläther[3]). In 200 g Phenol wurden bei 150° 13 g Natrium aufgelöst und 30 g *p*-Chlornitrobenzol zugesetzt. Dann wurde 14 Stunden bei 150° gehalten, nach dem Erkalten mit Natronlauge durchgearbeitet, ausgeäthert, abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt und neuerdings ausgeäthert. Das so gewonnene ölige Produkt siedete bei 14 mm und 194° bis 196°, erstarrte beim Anreiben mit Methylalkohol sofort und wurde aus Methylalkohol wiederholt umkristallisiert. Schwach gelbliche Tafeln vom Smp. 58°. Die Ausbeute betrug nur 4 g.

p-Bromdiphenyläther. Entgegen den Angaben von MAILHE und MURAT[4]) entsteht reiner *p*-Bromdiphenyläther sehr glatt, wenn man zu 100 g Diphenyläther in 500 cm³ Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von etwas Jod 33 cm³ Brom zutropfen lässt. Nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion wurde über Nacht stehen gelassen, mit Natronlauge wiederholt durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung wurden 50 g scharf unter 18 mm bei 167° siedender *p*-Bromdiphenyläther erhalten, dessen Reinheit noch durch die Analyse kontrolliert wurde. Nach einigem Stehen erstarrte das Produkt vollständig. Es schmolz dann bei 23°. 0·1423 g Substanz: 0·3025 g CO_2 und 0·0486 g H_2O. $C_{12}H_9OBr$: Ber. C 57·8, H 3·6. Gef. C 58·0, H 3·8.

p, p'-Dibromdiphenyläther[3]). 50 g Diphenyläther in 250 cm³ Schwefelkohlenstoff wurden wie oben mit 33 cm³ Brom umgesetzt.

---

[1]) OTTO, Lieb. Ann. **143**, 213. 1867. [2]) BLANKSMA, Rec. Trav. chim. **20**, 128. 1901. WOHLFAHRT, J. pr. Ch. (2) **66**, 551. 1902. [3]) Vgl. HÄUSSERMANN und TEICHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1446. 1896. [4]) MAILHE und MURAT, Bl. Soc. chim. France (4) **11**, 331. 1912. Vgl. auch LE FÈVRE, SAUNDERS und TURNER, J. chem. Soc. London **1927**, 1168.

Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein schnell erstarrendes Öl. Wiederholte Kristallisation aus Methylalkohol lieferte 62 g reine Verbindung vom Smp. 56° bis 57°. 0·1120 g Substanz: 0·1794 g CO_2 und 0·0271 g H_2O. $C_{12}H_8OBr_2$: Ber. C 44·0, H 2·4. Gef. C 43·7, H 2·7.

Messungen.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. *p*-Fluoranisol. $t = 19·9°$.									
0	78	0·87877	2·2842	2·2842	26·6063	26·6063	—	—	→
0·02597	79·246	0·88737	2·4422	2·2825	28·9933	26·7444	118·53	31·93 [1]	86·60
0·02945	79·413	0·88852	2·4671	2·2819	29·3533	26·7577	119·89	31·75	88·14
0·03627	79·741	0·89078	2·5175	2·2815	30·0713	26·7944	122·13	31·80	90·33
0·04410	80·117	0·89337	2·5670	2·2811	30·7700	26·8356	121·02	31·81	89·21
$P^{\infty}_{A+O} = 91·8$. $\mu = 2·09$.									
2. *p*-Bromanisol. $t = 19·8°$.									
0	78	0·87888	2·2844	2·2844	26·6050	26·6050	—	—	→
0·01805	79·968	0·89529	2·4223	2·2896	28·7269	26·8527	144·16	40·33	103·83
0·02146	80·339	0·89839	2·4489	2·2906	29·1240	26·8988	144·01	40·30	103·71
0·02610	80·845	0·90262	2·4877	2·2913	29·6920	26·9519	144·87	39·90	104·97
0·03166	81·450	0·90767	2·5269	2·2939	30·2631	27·0400	142·29	40·35	101·94
$P_{A+O} = 109·2$. $\mu = 2·27$.									
3. *p*-Jodanisol. $t = 20·2°$.									
0	78	0·87841	2·2836	2·2836	26·6081	26·6081	—	—	→
0·02492	81·888	0·91287	2·4586	2·2978	29·3460	27·0875	136·46	45·85	90·61
0·02739	82·274	0·91628	2·4787	2·2988	29·6457	27·1288	137·49	45·62	91·87
0·02970	82·633	0·91947	2·4923	2·2999	29·8547	27·1688	135·92	45·49	90·43
0·03211	83·009	0·92280	2·5120	2·3006	30·1440	27·2038	136·74	45·16	91·58
$P^{\infty}_{A+O} = 94·3$. $\mu = 2·12$.									
4. *p*-Chlordiphenylsulfid. $t = 20·5°$.									
0	78	0·87806	2·2830	2·2830	26·6106	26·6106	—	—	→
0·01759	80·506	0·88815	2·3626	2·3016	28·3113	27·4175	123·31	72·49	50·82
0·02170	81·092	0·89051	2·3767	2·3058	28·6440	27·6160	120·38	72·97	47·41
0·02277	81·245	0·89113	2·3824	2·3066	28·7587	27·6600	121·16	72·69	48·47
0·02662	81·793	0·89333	2·4022	2·3104	29·1633	27·8344	122·51	72·59	49·92
$P^{\infty}_{A+O} = 60·50$. $\mu = 1·70$.									

[1]) Der Mittelwert 31·82 ist etwas niedriger als der von SCHIEMANN (Z. physikal. Ch. (A) **156**, 397. 1931) angegebene experimentelle (32·52) und berechnete (32·35) Wert.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E 1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
5. p, p'-Dichlordiphenylsulfid. $t = 21{\cdot}8°$.									
0	78	0·87652	2·2803	2·2803	26·6177	26·6177	—	—	→
0·01379	80·441	0·88798	2·3106	2·2959	27·5431	27·3281	93·73	78·14	15·59
0·03309	83·857	0·90403	2·3511	2·3174	28·8031	28·3040	92·67	77·58	15·09
0·03818	84·757	0·91826	2·3637	2·3240	29·1627	28·5740	93·30	77·87	15·43
$P^{\infty}_{A+O} = 16{\cdot}5$. $\mu = 0{\cdot}89$.									
6. Biphenylensulfid. $t = 23{\cdot}7°$.									
0	78	0·87428	2·2765	2·2765	26·6300	26·6300	—	—	→
0·01627	81·351	0·88356	—	2·2989	–	27·8194	—	99·74	—
0·03392	84·988	0·89363	2·3431	2·3239	29·4107	29·1193	108·60	100·02	4·90[1]
0·04698	87·678	0·90107	2·3627	2·3403	30·4000	30·1927	106·38	102·47	6·18
0·06841	91·062	0·91044	2·3920	2·3631	31·7007	31·3200	106·60	100·59	5·90
0·08487	95·484	0·92268	2·4274	—	33·3631	—	105·96	—	5·26
$P^{\infty}_{A+O} = 8{\cdot}0$. $\mu \sim 0$.									
7. Diphenyldisulfid. $t = 24{\cdot}0°$.									
0	78	0·87392	2·2759	2·2759	26·6325	26·6325	—	—	→
0·01783	80·425	0·89200	2·3809	2·2976	28·4206	27·2231	126·90	59·75	67·15
0·02020	80·747	0·89440	2·3919	2·3016	28·6127	27·3181	124·66	60·57	64·09
0·02157	81·694	0·90146	2·4361	2·3084	29·3373	27·5206	123·95	59·33	64·62
0·03206	82·360	0·90642	2·4560	2·3132	29·6893	27·6644	121·99	58·82	63·17
$P^{\infty}_{A+O} = 68{\cdot}25$. $\mu = 1{\cdot}81$.									
8a. p, p'-Dinitrodiphenyldisulfid. $t = 21{\cdot}4°$[2].									
0	78	0·87700	2·2811	2·2811	26·6269	26·6269	—	—	→
0·002592	78·596	0·88011	2·3339	2·2860	27·4893	26·7981	359·3	92·7	266·6
8b. p, p'-Dinitrodiphenyldisulfid. $t = 19{\cdot}4°$.									
0	78	0·87936	2·2852	2·2852	26·6025	26·6025	—	—	→
0·002405	78·553	0·88206	2·3341	2·2896	27·4131	26·7731	363·7	97·5	266·2
$\mu_a = 3{\cdot}57$. $\mu_b = 3{\cdot}55$. Mittel: $\mu = 3{\cdot}56$.									
9. Diphenyläther. $t = 18{\cdot}0°$.									
0	78	0·88101	2·2880	2·2880	26·5935	26·5935	—	—	→
0·02177	80·002	0·88807	2·3406	2·2992	27·8227	27·2238	83·07	55·55	27·52
0·04046	81·723	0·89414	2·3783	2·3090	28·7720	27·7650	80·43	55·52	24·91
0·85198	82·782	0·89787	2·4058	2·3158	29·4193	28·1093	80·96	55·75	25·21
0·09122	86·392	0·91061	2·4896	2·3346	31·4769	29·2100	80·12	55·26	24·86
$P^{\infty}_{A+O} = 27{\cdot}25$. $\mu = 1{\cdot}13$.									

[1]) Alle diese Werte sind mit einem Mittelwert der $P_E = 100{\cdot}70$ gerechnet.
[2]) Infolge der sehr geringen Löslichkeit dieser Verbindung konnte nur in einer einzigen Konzentration gemessen werden. Die Messung wurde zweimal durchgeführt und lieferte fast identische Werte für P_{A+O}, die direkt als die für unendliche Verdünnung zutreffenden Zahlen benutzt wurden.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
10. *p*-Nitrodiphenyläther. $t = 18·9°$.									
0	78	0·87995	2·2862	2·2862	26·5975	26·5975	—	—	→
0·00360	78·493	0·88211	2·3821	2·2895	28·0647	26·7494	434·7	68·9	365·8
0·00504	78·690	0·88297	2·4176	2·2906	28·5981	26·8065	423·8	68·1	355·7
0·00712	78·975	0·88422	2·4813	2·2929	29·5243	26·9000	437·8	69·1	368·7
0·01127	79·543	0·88671	2·5878	2·2964	31·0471	27·0681	421·6	68·4	353·2
$P^{\infty}_{A+O} = 3·72$. $\mu = 4·20$.									
11. *p*-Methyldiphenyläther. $t = 19·6°$.									
0	78	0·87912	2·2848	2·2848	26·6038	26·6038	—	—	→
0·02391	80·534	0·88729	2·3522	2·2963	28·1993	27·3863	93·18	59·33	33·83
0·03845	82·076	0·89226	2·3954	2·3041	29·2047	27·8727	94·24	59·60	34·64
0·06155	84·524	0·90016	2·4632	2·3149	30·7829	28·6147	94·50	59·27	35·23
0·08888	87·421	0·90950	2·5322	2·3280	32·4969	29·4940	92·91	59·12	33·79
$P^{\infty}_{A+O} = 36·0$. $\mu = 1·31$.									
12. *p*-Bromdiphenyläther. $t = 19·3°$.									
0	78	0·87948	2·2854	2·2854	26·6019	26·6019	—	—	→
0·01707	80·920	0·89743	2·3560	2·2966	28·0693	27·2107	112·54	62·26	50·28
0·01839	81·144	0·89881	2·3670	2·2985	28·2607	27·2713	116·83	63·01	53·82
0·02040	81·488	0·90093	2·3719	2·2992	28·3825	27·3331	113·89	62·45	51·54
0·02380	82·070	0·90450	2·3832	2·3022	28·6327	27·4638	111·94	62·82	49·12
$P^{\infty}_{A+O} = 65·5$. $\mu = 1·76$.									
13. *p*, *p*′-Dibromdiphenyläther. $t = 17·8°$.									
0	78	0·88125	2·2884	2·2884	26·5588	26·5588	—	—	→
0·02261	83·653	0·92015	—	2·3118	—	27·6587	—	75·18	—
0·03420	86·594	0·94007	2·3365	2·3230	28·3893	28·1900	80·09	74·26	6·31[1]
0·03942	87·854	0·94905	2·3428	2·3285	28·6227	28·4113	78·92	73·56	5·14
0·04489	89·223	0·95846	2·3519	2·3340	28·9187	28·6538	79·13	73·23	5·55
0·05111	90·777	0·96916	2·3652	2·3397	29·2940	28·9153	80·08	72·67	6·30
$P^{\infty}_{A+O} = 7·3$. $\mu = 0·59$.									

Die vorliegende Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden, wofür wir unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen wollen.

[1]) Alle diese Werte sind mit einem Mittelwert der $P_E = 73·78$ gerechnet.

Dipolmomente einiger Verbindungen mit dreifacher Bindung[1].

Von

Ernst Bergmann und **Maria Tschudnowsky.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 22. 1. 32.)

Die Momente von *p*-Chlor- und *p*-Jodbenzonitril, von Phenylacetylen und *p*-Nitrophenylacetylen werden bestimmt und diskutiert.

Von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR[2]) ist vor kurzer Zeit darauf hingewiesen worden, dass die Nitrilgruppe als irregulärer Substituent zu betrachten sein dürfte, d. h., dass in $R-CN$ das direkt an den Nitrilkohlenstoff gebundene Atom von R nicht auf der Verbindungslinie $C-N$ liege. Als Argument war damals die Beobachtung BRETSCHERS[3]), dass *p*, *p'*-Dicyanbiphenyl ein endliches Moment besitzt, und die Feststellung angeführt worden, dass das Dipolmoment von *p*-Nitrobenzonitril[4]) und *p*-Brombenzonitril von den additiv aus den Substituentenmomenten berechneten Werten abweicht. Der Effekt ist allerdings nicht gross, der Winkel φ zwischen den Substituentenvektoren wurde zu 170° bzw. 154° angegeben. Wir haben neuerdings die Momente von *p*-Chlorbenzonitril und *p*-Jodbenzonitril bestimmt und die Werte 2·61 bzw. 2·81 gefunden, während sich — reine Additivität vorausgesetzt — die Zahlen 2·35 bzw. 2·62 berechnen. Da die Abweichungen vom „theoretischen" Wert in allen vier Fällen in der gleichen Richtung liegen, halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass ein realer Effekt vorliegt[5]). Für φ berechnet sich aus den neu gemessenen Momenten der Wert 153° bzw. 154°.

[1]) 12. Mitteilung über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 11. Mitteilung vgl. die vorstehende Arbeit. [2]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930, und zwar S. 401. [3]) BRETSCHER, Helv. phys. Acta **2**, 257. 1928. [4]) EIDE u. HASSEL, Tidskr. Kemi Bergvaesen **10**, 93. 1930. HAMMICK, SIDGWICK, NEW u. SATTON, J. chem. Soc. London **1930**, 1876. [5]) Was K. L. WOLF und TRIESCHMANN in einer kürzlich erschienenen Arbeit (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 346. 1931) ganz zu Unrecht bezweifeln. Die von den genannten Autoren angeführte Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Wert bei dem von ihnen gemessenen Tolunitril vermag ebensowenig etwas Wesentliches auszusagen wie die Übereinstimmung im Falle des von uns früher untersuchten (*o*-Chlorbenzonitrils [ber. 4·88, gef. 4·76; HASSEL und NAESHAGEN, (Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931) fanden inzwischen 4·73]. Denn es ist

Wie schon in der eingangs zitierten Arbeit erwähnt, haben in diesem Zusammenhang die Momente substituierter Acetylene Interesse. Wir haben Phenylacetylen und *p*-Nitrophenylacetylen gemessen und finden die Momente 0·66[1]) bzw. 3·63. Aus dem Vergleich der beiden Zahlen möchten wir nicht mehr schliessen, als dass sich die beiden Vektoren (der NO_2- und der $HC\equiv CH$-Gruppe) etwa additiv zusammensetzen. Wie genau der für Phenylacetylen gefundene Wert ist, lässt sich — wie bei allen kleinen Momenten — nicht sicher angeben. Dass Phenylacetylen ein von Null verschiedenes Moment hat, ist hingegen sicher, weil sonst *p*-Nitrophenylacetylen das Moment (3·98) des Nitrobenzols haben müsste. Der erhobene Befund wird verständlich, wenn man annimmt, dass das Acetylensystem ganz gestreckt ist[2]). Diese nächstliegende, auch beim Aufbau von Modellen sich ergebende Folgerung steht allerdings — wenigstens in bezug auf den kristallisierten Zustand — im Widerspruch mit der schon früher von uns betonten Tatsache, dass Acetylenverbindungen mit den korrespondierenden fumaroiden Äthylenverbindungen Mischkristalle liefern. Fumaroider Bau (A) steht mit obigen Ergebnissen nicht im Widerspruch[3]), da sich diesfalls die Vektoren ebenso additiv zusammensetzen; ausgeschlossen ist nur malenoide Konfiguration (B). Eine Entscheidung zwischen gestrecktem und fumaroidem (A) Bau kann nicht

keineswegs klar, wie sich gegebenenfalls „ortho-Effekt“ und „Irregularität“ der Substituenten überlagern. — Wir möchten bei dieser Gelegenheit noch folgendes bemerken: Wolf und Trieschmann geben an, dass sie die von uns zitierte Angabe von Bretscher bezüglich des Dicyanbiphenyls nicht hätten auffinden können. Wir haben den genannten Herren durch Übersendung des betreffenden Heftes der Helv. phys. Acta Gelegenheit zur Kenntnisnahme gegeben.

[1]) Smyth und Dornte (J. Am. chem. Soc. **53**, 1296. 1931) geben den Wert 0·83 an, der unseres Erachtens zu hoch ist. Wir möchten die Gelegenheit benutzen, um zu bemerken, dass der von Smyth und Dornte angegebene Dipolwert 1·12 für Tolan ($C_6H_5 . C\equiv C . C_6H_5$) auf irgendeinem prinzipiellen Fehler beruhen muss (andere Substanz?). Herr W. Schütz hat in unserem Laboratorium im Rahmen einer grösseren, demnächst zu publizierenden Arbeit für Tolan — wie wohl nicht anders zu erwarten — den Wert Null gefunden. Die von den amerikanischen Autoren an ihren Befund geknüpften theoretischen Spekulationen über den Bau des Acetylens sind danach nicht notwendig. [2]) Debye, Z. Elektrochem. **34**, 450. 1928. K. Hedfeld und R. Mecke, Z. Physik **64**, 151. 1930. Vgl. noch Childs und Mecke, Z. Physik **64**, 162. 1930. Mecke (Leipziger Vorträge **1931**, 30) weist übrigens auf eine ganz schwache Knickung des $HC—CH$-Stabes hin. [3]) Zu dieser Möglichkeit vgl. die schon längere Zeit zurückliegenden Überlegungen P. Pfeiffers, Z. physikal. Ch. **48**, 40. 1904.

durch Messung von Dipolmomenten, sondern könnte erst durch Bestimmung von Quadrupolmomenten gefällt werden, wie Form (A) eines besitzt.

$$\underset{\text{(A)}}{\overset{X}{\diagdown} C{\equiv}C \overset{}{\underset{Y}{\diagdown}}} \qquad \underset{\text{(B)}}{\overset{X}{\diagdown} C{\equiv}C \overset{Y}{\diagup}}$$

Messungen.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. *p*-Chlorbenzonitril. $t = 23·2°$ C.									
0	78	0·87488	2·2775	2·2775	26·6263	26·6263	—	—	→
0·01140	78·678	0·87870	2·3862	2·2800	28·2969	26·7781	173·16	39·94	133·22
0·02140	79·273	0·88205	2·4368	2·2862	28·1047	26·9694	142·47	42·67	99·80
0·02510	79·494	0·88330	2·4950	2·2874	29·9314	27·0238	158·26	42·46	115·80
0·03304	79·966	0·88596	2·5181	2·2802	30·2929	27·1131	137·57	41·36	96·11
$P^{\infty}_{A+O} = 142$. $\mu = 2·61$.									
2. *p*-Jodbenzonitril. $t = 23·3°$ C.									
0	78	0·87476	2·2773	2·2773	26·6288	26·6288	—	—	→
0·01033	79·559	0·88850	2·3985	2·2842	28·4700	26·8413	204·95	47·21	157·74
0·01296	79·957	0·89200	2·4285	2·2860	28·9147	26·8963	203·02	47·27	155·75
0·01523	80·300	0·89502	2·4555	2·2873	29·3087	27·0019	202·58	47·01	155·57
0·02011	81·037	0·90152	2·5095	2·2900	30·0900	27·0294	198·72	46·55	152·17
P^{∞}_{A+O} 164·5. $\mu = 2·81$.									
3. Phenylacetylen. $t = 12·7°$ C.[1]									
0	78	0·8873	2·3009	2·3009	26·590	26·590	—	—	→
0·00894	78·2147	0·8878	—	2·3031	—	26·677	—	36·32	—
0·01769	78·4246	0·8884	—	2·3051	—	26·761	—	36·25	—
0·02866	78·6878	0·8891	—	2·3078	—	26·869	—	36·31	—
0·03261	78·7826	0·8894	2·3280	2·3087	27·181	26·906	44·70	36·28	(8·42)[2]
0·13674	81·2818	0·8960	2·4220	2·3328	27·171	27·906	45·46	36·21	9·19
0·1575	81·7800	0·8974	2·4701	—	29·558	—	45·44	—	9·17
0·2022	82·8528	0·9002	2·4785	—	30·383	—	45·35	—	9·08
0·2172	83·2128	0·9012	2·4909	—	30·654	—	45·30	—	9·03
4. *p*-Nitrophenylacetylen. $t = 12·8°$ C.									
0	78	0·88715	2·3007	2·3007	26·5906	26·5906	—	—	→
0·005378	78·3711	0·88969	2·4112	2·30402	28·1806	26·6888	322·3	44·9	277·4
0·007098	78·4898	0·89050	2·4425	2·30488	28·6200	26·7182	312·5	44·6	267·9
0·01320	78·9109	0·89338	2·5667	2·30888	30·3033	26·8313	307·8	44·8	263·0
0·014815	79·0222	0·89414	2·5942	2·30986	30·6714	26·8631	302·1	45·0	257·1
$P^{\infty}_{A+O} = 283$. $\mu = 3·63 \cdot 10^{-18}$.									

[1]) Hier konnte aus apparativen Gründen die optischen und elektrischen Werte nicht an denselben Lösungen bestimmt werden. Als P_E wurde das Mittel aus den gemessenen Werten (36·27) verwandt. [2]) Dieser Wert wurde bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht mit verwendet. Sein Herausfallen erklärt sich durch die geringe Abweichung der Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Lösung von der des reinen Lösungsmittels.

Präparate.

p-Chlorbenzonitril wurde in Anlehnung an eine Angabe von VAN SCHERPENZEEL[1]) dargestellt: 38 g *p*-Chloranilin löst man am Dampfbad in einem Gemisch von 60 cm³ rauchender Salzsäure und 100 cm³ Wasser auf, lässt erkalten und gibt — ohne die Ausscheidung von salzsaurem Salz zu berücksichtigen — zuerst 23 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zu, sodann 75 g Kupferkaliumcyanür, die sich lebhaft umsetzen, und lässt einen Tag stehen. Dann treibt man das Nitril mit Wasserdampf über, äthert aus und dampft nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wieder ein. Der feste Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält so — allerdings unter erheblichen Verlusten — das reine Nitril in prachtvollen Prismen vom Smp. 94° bis 95°. Ausbeute: 15 g.

p-Jodbenzonitril wurde ganz analog aus 20 g *p*-Jodanilin, 20 cm³ konzentrierter Salzsäure und 50 cm³ Wasser mit 8 g Natriumnitrit und 25 g Kupferkaliumcyanür dargestellt. Die ätherische Lösung des mit Wasserdampf destillierten Produkts wurde zur Entfernung von etwas Jod mit Thiosulfat geschüttelt. Reinigung durch Kristallisation aus Benzin. Nädelchen vom Smp. 123° bis 124°. Ausbeute: 7 g. 0·1036 g Substanz: 0·1394 g CO_2 und 0·0188 g H_2O. C_7H_4NJ: Ber. C 36·7, H 1·8. Gef. C 36·7, H 2·0.

Phenylacetylen wurde nach NEF[2]) dargestellt (Kp.$_{18}$ 44°), *p*-Nitrophenylacetylen nach der Angabe von DREWSEN[3]) durch 14stündiges Kochen von *p*-Nitrophenylpropiolsäure[4]) mit der zehnfachen Menge Wasser. Von der unverändert gebliebenen Säure wird das Acetylenderivat durch Destillieren mit Wasserdampf getrennt. Man saugt das sofort erstarrende Destillat ab und kristallisiert aus Methylalkohol um. Zu Drusen vereinigte Nadeln vom Smp. 149°.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung unserer Versuche durch einen Arbeitskredit.

---

[1]) SCHERPENZEEL, Rec. Trav. chim. **16**, 113. 1897. [2]) NEF, Lieb. Ann. **308**, 268. 1899. [3]) DREWSEN, Lieb. Ann. **212**, 158. 1882. [4]) Darstellung nach PERKIN und BELLENOT, J. chem. Soc. London **49**, 441. 1886.

Die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen.

Von

P. Harteck.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 32.)

Es wird gezeigt, dass man die von FISCHER und MARX durch Abschrecken von heisser Luft gefundenen Ozonkonzentrationen zwanglos durch die Annahme erklären kann, dass bei den hohen Temperaturen Sauerstoffatome gebildet werden, welche sich beim Abkühlen an molekularen Sauerstoff anlagern. Es wird ferner gezeigt, dass auf optischem Wege kein Ozon bei 1750° durch Absorption in reinem Sauerstoff nachgewiesen werden kann, in Übereinstimmung mit Versuchen von v. WARTENBERG.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass man Ozon erhält, wenn man Luft oder Sauerstoff auf hohe Temperaturen bringt, etwa auf 1500° C oder mehr, und die heisse Luft bzw. den heissen Sauerstoff schnell abkühlt. FRANZ FISCHER und MARX[1]) hatten dies genauer untersucht. Sie bliesen einen NERNST-Stift von geeigneter Form mit einem Strahl von trockener Luft oder Sauerstoff an, der eine Geschwindigkeit von 30 m und mehr besass und nachher abgeschreckt wurde. Sie bestimmten die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Geschwindigkeit des Luftstrahles und der Stifttemperatur. Die in Fig. 1 eingezeichneten Werte sind die grössten Ozonkonzentrationen, welche von FISCHER und MARX für die jeweiligen Temperaturen gefunden worden waren. Sie werden von den Autoren als eine untere Grenze angesehen, da ja bei dem schnellen Vorbeiströmen nicht die ganze Luft auf die Stifttemperatur gebracht worden sein konnte, und ausserdem während des Abschreckens ein Teil des Ozons sich zersetzt haben dürfte. Auch von RIESENFELD und Mitarbeitern wurde dieses Problem bearbeitet[2]).

Berechnet man jedoch die Ozonkonzentration, welche bei den fraglichen Temperaturen sich im Gleichgewicht befindet, so ergibt sie

[1]) F. FISCHER und H. MARX, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 443, 1111. 1907.
[2]) RIESENFELD und P. OTSUBO, Z. Elektrochem. **31**, 435. 1925.

sich um einige Zehnerpotenzen geringer, als sie FISCHER und MARX experimentell fanden. Das ist kürzlich von E. BRINER und B. SUSZ[1]) ausgeführt worden nach der NERNSTschen Näherungsformel[2]):

$$\log K = \log \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = -\frac{68'000}{4'57 \cdot T} - 1'75 \log T - 2'6.$$

Dies ergibt bei 2000° abs. für Sauerstoff von Atmosphärendruck eine Ozonkonzentration von rund 10^{-6} Atm. und für Luft eine von

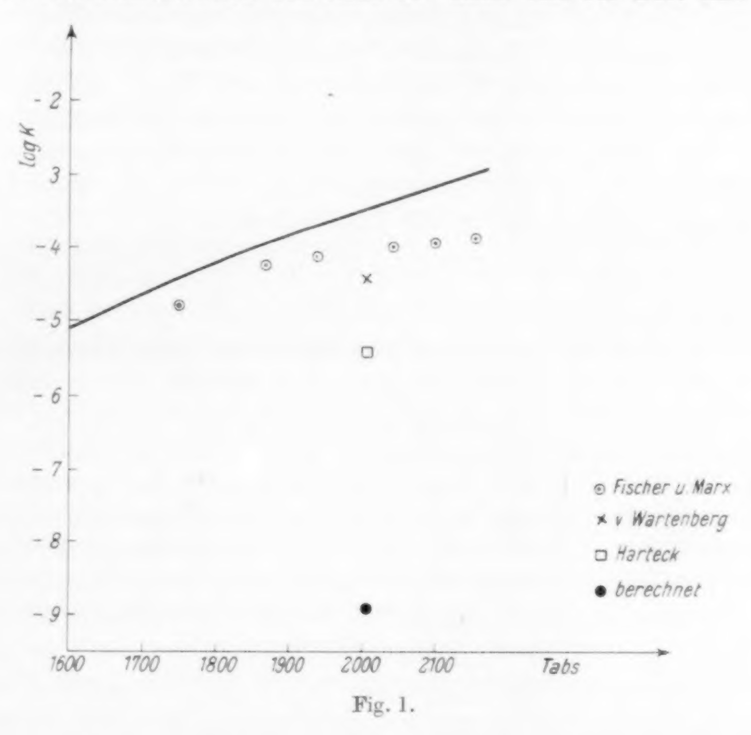


Fig. 1.

rund 10^{-9} Atm. Diese Zahlen zeigen, dass das Ozon, welches FISCHER und MARX durch Abschrecken von heisser Luft (vgl. Fig. 1) bzw. heissem Sauerstoff erhielten, sich nicht bei den hohen Temperaturen im thermischen Gleichgewicht befunden haben konnte, sondern auf

---

1) E. BRINER und B. SUSZ, Helv. chim. Acta **14**, 594, 609. 1931. 2) In der soeben erschienenen Arbeit von P. GÜNTHER, E. WASSMUTH und Z. A. SCHRYVER (Z. physikal. Ch. (A) **158**, 297. 1932) wird die Wärmetönung der Reaktion $2\,O_3 = 3\,O_2$ mit $68{\cdot}440 \pm 0{\cdot}360$ kcal angegeben. Vgl. auch RIESENFELD, Z. anorg. Ch. **133**, 247. 1924.

anderem Wege entstanden sein musste. Dass bei den hohen Temperaturen sich keine nennenswerten Ozonmengen im thermischen Gleichgewicht befinden, ergaben schon Versuche von v. WARTENBERG[1]). Dieser Autor bestimmte die Lichtabsorption von Sauerstoff im Ultraviolett bis zu Temperaturen von 1900° C. Der Sauerstoff beginnt bei normalen Temperaturen im Wellenlängengebiet unterhalb 2000 Å merklich zu absorbieren. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen und ist bei den von v. WARTENBERG angewendeten Temperaturen bei einer Schichtdicke von 10 cm und einer Wellenlänge von 2500 Å noch beträchtlich.

Das Ozon besitzt in der Gegend von 2500 Å ein Absorptionsmaximum. Der Extinktionskoeffizient wurde von einer Reihe von Autoren bestimmt, in jüngster Zeit von A. LÄUCHLI[2]). Für die uns hier interessierenden Wellenlängen ist der Extinktionskoeffizient:

$$\lambda = 2422\ \text{Å},\quad 2537\ \text{Å},\quad 2652\ \text{Å},\quad 2804\ \text{Å}$$
$$\alpha = \quad 120 \qquad 148 \qquad 106 \qquad 45$$

v. WARTENBERG konnte aus dem Fehlen einer spezifischen Ozonabsorption und aus der Genauigkeit seiner Versuchsanordnung eine obere Grenze für die Ozonkonzentration bei 1760° C angeben. Sie beträgt $4 \cdot 10^{-5}$ Atm. (umgerechnet auf den Sauerstoffgehalt der Luft). Man sieht, dass der von v. WARTENBERG gefundene Wert schon unterhalb der von FISCHER und MARX gefundenen Ozonkonzentration liegt. v. WARTENBERG zeigte ferner, dass der Extinktionskoeffizient des Ozons zwischen −80° und +155° C unabhängig von der Temperatur ist. Da Ozon im Wellenlängengebiet von 2500 Å kontinuierlich absorbiert, so ist anzunehmen, dass auch für Temperaturen von 2000° abs. der Extinktionskoeffizient nicht nennenswert verschieden sein dürfte.

Um vollständig sicher zu gehen, dass bei den hohen Temperaturen kein Ozon sich im thermischen Gleichgewicht befindet von der Grössenordnung, wie FISCHER und MARX es angeben, versuchte ich in einem Ofen von 1 m Länge Ozon bei 1750° C durch seine Lichtabsorption im Wellenlängengebiet von 2600 Å nachzuweisen (die heisse Schichtlänge von v. WARTENBERG war etwa 8 cm lang). Zu diesem Zweck wurde in einem 110 cm langen Kohlewiderstandsrohr ein schwerschmelzbares Pythagorasrohr auf 1750° C geheizt. Durch dieses

[1]) H. v. WARTENBERG, Physikal. Z. 11, 1168. 1910. [2]) A. LÄUCHLI, Z. Physik **53**, 92. 1929 (vgl. auch dort die Angaben der älteren Literatur).

strömte langsam Sauerstoff von Atmosphärendruck. Das Licht einer Heraeus-Quecksilberlampe wurde, nachdem es den heissen Sauerstoff durchlaufen hatte, durch ein Stufenfilter auf den weiten Spalt eines Quarzspektrographen abgebildet. Die Linien 2804, 2655, 2537 und 2482 Å wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt photometriert. Bei den Linien 2804 und 2655 Å machte sich kaum ein störender Einfluss der Sauerstoffabsorption bemerkbar. v. WARTENBERG hatte mit einer Photozelle gearbeitet, welche bei 2500 Å aufhörte empfindlich zu sein, so dass er nicht zu längeren Wellen vordringen konnte. In dem Wellenlängengebiet unter 2500 Å stört aber die Sauerstoffabsorption nicht unbeträchtlich. Auch bei meinem Versuch liess sich keine Andeutung einer Absorption durch Ozon feststellen. Da die von mir verwendete Schichtlänge mehr als zehnmal so lang ist wie die von v. WARTENBERG, so wird die maximale Grenze für die mögliche Ozonkonzentration, welche sich im thermischen Gleichgewicht befinden kann, auf den zehnten Teil heruntergedrückt.

Nach diesem Versuch ist es auch vom experimentellen Standpunkt aus unmöglich, dass das von FISCHER und MARX gefundene Ozon sich im thermischen Gleichgewicht befunden haben konnte. Die Frage erhebt sich nun, auf welchem Wege das Ozon sich gebildet haben mag. Noch vor einigen Jahren war die für Sauerstoff angenommene Dissoziationswärme so gross, dass bei den in Betracht kommenden Temperaturen Sauerstoffatome nicht in nennenswerter Konzentration vorhanden sein konnten, und daher kam der Weg der Ozonbildung über O-Atome nicht in Frage. Die Bandenkonvergenzstelle des O_2 entspricht nämlich einer Dissoziationswärme von

$$7{\cdot}05 \pm 0{\cdot}01 \text{ Volt} = 162500 \pm 300 \text{ cal.}$$

HERZBERG[1]) zeigte, dass dieser nach BIRGE und SPONER berechnete Wert beträchtlich zu hoch ist, da das eine der entstandenen Sauerstoffatome sich im ^1D-Zustand befindet. Dessen Anregungsenergie entspricht auf Grund der Arbeiten von FRERICHS[2]) und PASCHEN[3]) 1·96 Volt oder 45200 cal. Die Dissoziationswärme in zwei unangeregten Atomen beträgt demnach definitiv 117300 ± 300 cal.

Mit der nun gesicherten Dissoziationswärme wurde das Dissoziationsgleichgewicht $O_2 \rightleftarrows 2\,O$ berechnet[4]). Alle zur Berechnung dieses

[1]) HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 233. 1929. [2]) FRERICHS, Physic. Rev. **36**, 398. 1930. [3]) PASCHEN, Naturw. **18**, 752. 1930. [4]) Vgl. auch E. JENCKEL, Z. physikal. Ch. **155**, 100. 1931.

Gleichgewichts notwendigen Daten liefert auch die Spektroskopie. Die Gleichung für unser Gleichgewicht lautet:

$$\log K_p = \log \frac{[O]^2}{[O_2]} = -\frac{Q_O}{4{\cdot}57\, T} + \frac{3}{2} \log T - \frac{1}{4{\cdot}57} \int \frac{E_{(\beta\nu \text{ von } O_2)}}{T^2}\, dT + 2\, i_{(O)} - i_{(O_2)}.$$

Hierbei ist K_p die Gleichgewichtskonstante, Q_O die soeben mitgeteilte Dissoziationswärme. Das zweite und dritte Glied der rechten Seite der Gleichung berücksichtigt die Differenz der spezifischen Wärme von zwei O-Atomen und einem O_2-Molekül[1]). $i_{(O)}$ ist die chemische Konstante des O-Atoms und $i_{(O_2)}$ diejenige des O_2-Moleküls. Für die chemische Konstante des O-Atoms ist

$$-1{\cdot}587 + \frac{3}{2} \log M_{(O)} + \log 9$$

einzusetzen, wobei $M^1_{(O)}$ das Atomgewicht des O-Atoms bedeutet, log 9 berücksichtigt das Quantengewicht des O-Atoms. Die chemische Konstante für das zweiatomige Sauerstoffmolekül lautet:

$$i_{(O_2)} = -1{\cdot}587 + \frac{3}{2} \log M_{(O_2)} + 38{\cdot}404 + \log J + \log 3 + \log \frac{1}{2},$$

wobei J das Trägheitsmoment des Moleküls ($19{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$) ist[2]). log 3 berücksichtigt das Quantengewicht, welches der $^3\Sigma$-Grundzustand des Sauerstoffmoleküls besitzt. Ausserdem wird durch $\log \frac{1}{2}$ zum Ausdruck gebracht, dass beim symmetrischen O_2-Molekül jede zweite Rotationslinie ausfällt[3]).

In der Tabelle sind die K_p bis 5000° ausgerechnet und die Sauerstoffatomkonzentrationen für p 1 Atm. In Fig. 1 ist in Form der ausgezogenen Kurve die Sauerstoffatomkonzentration angegeben für Luft von Atmosphärendruck mit 21 % Sauerstoff. Man sieht, dass die von

---

[1]) Der Energiegehalt an Schwingungsenergie des Sauerstoffmoleküls wurde nach der PLANCK-EINSTEINschen Funktion berechnet unter Zugrundelegung eines $\beta\nu$ von 2250. Dieses wurde aus optischen Daten berechnet (FUECHTBAUER und HOLM, Z. Physik **26**, 345. 1925). Die direkte Messung der Schwingungswärme führt jedoch zu Werten, welche einem langsameren Anstieg der Schwingungsenergie entspricht, welcher sich nicht durch eine PLANCK-EINSTEIN-Theorie mit grösserem $\beta\nu$ wiedergeben lässt. Bei obiger Rechnung wurde der theoretische Wert eingesetzt. Durch A. EUCKEN, O. MÜCKE und R. BECKER (Naturw. **20**, 85. 1932) scheint die Ursache aufgedeckt zu sein, weswegen die auf experimentellem Wege bestimmte Schwingungswärme bei einer Reihe von Methoden zu gering ausfällt. [2]) Über das Zustandekommen der nicht diskutierten Glieder vgl. z. B. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 247. [3]) Vgl. A. EUCKEN, Physikal. Z. **30**, 818. 1929. HERMANN ULICH, Chemische Thermodynamik, S. 201 ff.

Tabelle 1.

T° abs.	$K_p = \frac{[O]^2}{[O_2]}$	P'' O	T° abs.	$K_p = \frac{[O]^2}{[O_2]}$	P'' O
300	$1.6 \cdot 10^{-80}$	$1.3 \cdot 10^{-40}$	1600	$3.1 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
500	$4 \cdot 10^{-46}$	$2 \cdot 10^{-23}$	1800	$2.1 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
700	$3 \cdot 10^{-31}$	$5.5 \cdot 10^{-16}$	2000	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
800	$1.4 \cdot 10^{-26}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	2200	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
900	$5.8 \cdot 10^{-23}$	$7.6 \cdot 10^{-12}$	2500	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
1000	$4.6 \cdot 10^{-20}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	3000	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
1100	$1.1 \cdot 10^{-17}$	$3.4 \cdot 10^{-9}$	3500	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$4.2 \cdot 10^{-1}$
1200	$1.0 \cdot 10^{-15}$	$3.1 \cdot 10^{-8}$	4000	2.8	$7.8 \cdot 10^{-1}$
1300	$5 \cdot 10^{-14}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	4500	$1.3 \cdot 10^{+1}$	$9.3 \cdot 10^{-1}$
1400	$1.4 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	5000	$6.2 \cdot 10^{+1}$	$9.8 \cdot 10^{-1}$
1500	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$			

Fischer und Marx angegebenen Ozonwerte etwa den 2.5. Teil der im thermischen Gleichgewicht befindlichen Sauerstoffatomkonzentration betragen. Es liegt daher auf der Hand, für die Bildungsweise des Ozons folgenden Mechanismus anzunehmen: Durch das Vorbeiblasen von Luft an dem Nernst-Stift stellt sich in der Luft das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Sauerstoffatomen und Sauerstoffmolekülen annähernd ein. Beim darauffolgenden Abschrecken rekombinieren die Sauerstoffatome nicht nur zu molekularem Sauerstoff, sondern sie lagern sich unter geeigneten Versuchsbedingungen grossenteils an O_2 unter Bildung von Ozon an. Aus der Photochemie der Bildung von Ozon weiss man, dass sich praktisch bei jedem Dreierstoss ein Sauerstoffatom an ein O_2 anlagert[1]). Erfolgt das Abschrecken schnell genug, so lagert sich ein Grossteil der Sauerstoffatome an Sauerstoff an, da die Zerstörungsreaktionen des Ozons $2\,O_3 = 3\,O_2$ und $O_3 + O = 2\,O_2$ dann nicht stark ins Gewicht fallen. Man sieht, dass bei Temperaturen von über 2000° abs. die von Fischer und Marx gefundene Ozonkonzentration nur in geringem Masse mit der Temperatur ansteigt, da offenbar mit steigender O-Atom- bzw. Ozonkonzentration während der Abkühlperiode die Zerstörungsreaktionen des Ozons stärker ins Gewicht fallen müssen. Ferner hatten Fischer und Marx gefunden, dass, wenn sie statt Luft reinen Sauerstoff verwendeten, die Ozonausbeute etwa auf den zwei- bis dreifachen Betrag stieg. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie, dass das Ozon sich durch Anlagerung von O-Atomen an O_2 gebildet habe.

---

[1]) H.-J. Schumacher, J. Am. chem. Soc. **52**, 369. 1930. Vgl. auch die dort angegebene Literatur.

Wenn man nämlich statt Luft reinen Sauerstoff nimmt, so steigt die O-Atomkonzentration auf das $\left(\frac{1}{0{\cdot}21}\right)^{\frac{1}{2}} = 2{\cdot}2$fache, während, wenn das Ozon sich primär im thermischen Gleichgewicht befunden hätte, man den $\left(\frac{1}{0{\cdot}21}\right)^{\frac{3}{2}} = 11$fachen Wert hätte finden müssen.

Während durch den Weg über die O-Atome sich die Versuche von Fischer und Marx zwanglos erklären lassen, ist dies für die Versuche von Riesenfeld und Otsubo nicht der Fall. Diese Autoren liessen Sauerstoff durch eine heisse Quarzkapillare strömen, schreckten das Gas ab und bestimmten den Ozongehalt. Sie finden Ozonkonzentrationen, welche absolut zwar viel geringer sind ($5 \cdot 10^{-6}$ Atm.) als die, welche Fischer und Marx angeben, da aber die Versuchstemperatur $\sim 1400°$ abs. betrug, so ist diese O_3-Konzentration nicht unbeträchtlich grösser, als sich selbst auf dem Umweg über Sauerstoffatome errechnet. Da jedoch bei Riesenfeld die absolute Ozonkonzentration sehr gering ist und bei der Feinheit der verwendeten Kapillaren die Wand eine grosse Rolle spielen kann, so wird man für die von Riesenfeld gefundenen Ozonmengen auf die Erklärungsversuche dieses Autors zurückgreifen müssen.

Wachstum und Auflösen der Kristalle vom *NaCl*-Typ[1].

Von

I. N. Stranski.

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 32.)

Die Entstehung der Wachstumsformen an geschliffenen *NaCl*-Kristallen werden gedeutet auf Grund der Abtrennungsarbeiten von Oberflächenmolekülen und an Hand einer Begriffsbildung, welche gestattet, die Kristallflächen zu klassifizieren und die Vorgänge beim Wachstum summarisch zu behandeln.

1. Die Theorie des Kristallwachstums ist in neuerer Zeit fast immer am Beispiel des Steinsalzes entwickelt worden. Dies entspricht aber nicht etwa einer guten Eignung dieses Körpers zu experimentellen Untersuchungen. Im Gegenteil: Wachstumsversuche aus dem *NaCl*-Dampf, wie sie zur Prüfung der Theorie in erster Linie erwünscht wären, scheinen auf grosse Schwierigkeiten zu stossen, und auch in Lösungen treten beträchtliche Störungen auf, welche erst in neuerer Zeit mit Erfolg behoben werden konnten[2]). Die Bevorzugung, welche dem Steinsalz trotzdem erteilt wird, ist ausschliesslich darauf zurückzuführen, dass sein Gitter das zur Zeit theoretisch am besten bekannte ist.

In einer früheren Arbeit[3]) hatte ich den Versuch unternommen, die Wachstums- und Auflösungsvorgänge ebenfalls am Beispiel des *NaCl*-Kristalls zu deuten, wobei ich mich — ähnlich wie Kossel[4]) — von der Idee leiten liess, dass dies mit Hilfe der Abtrennungsarbeiten der einzelnen Kristallbausteine durchzuführen wäre. An Hand dieser Abtrennungsarbeiten sollte die wahrscheinlichste Reihenfolge der Elementarprozesse des Wachstums und der Auflösung abzuschätzen sein. Für den Verlauf des gesamten Vorgangs werden die Vorgänge an aus-

[1]) Zum Teil erschienen im Jb. Univ. Sofia **25**, physik.-math. Fak. **2**, 348. 1928/29. **26**, **2**, 167. **1929**/30. Dort war mit Ionen gerechnet, hier mit Molekeln. Siehe auch Naturw. **19**, 689. 1931. [2]) K. Spangenberg, N. Jb. Min., Mügge-Festband (A) **57**, 1197. 1928. A. Neuhaus, Z. Krist. **68**, 15. 1928. [3]) Jb. Univ. Sofia **24**, physik.-math. Fak. **2**, 297. 1927/28. Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928. Vgl. ferner I. N. Stranski und Z. C. Mutaftschiew, Z. Elektrochem. **35**, 393. 1929. I. N. Stranski, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 342. 1931. Naturw. **19**, 689. 1931. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. **78**, 373. 1931. [4]) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135. Leipziger Vorträge **1928**, 1. Ferner in Probleme der modernen Physik. Herausgegeben von P. Debye. Leipzig 1928, letzte Abhandlung. Naturw. **18**, 901. 1930.

gezeichneten Stellen der Kristalloberfläche, nämlich den Stellen mit den kleinsten Energieschwellen, geschwindigkeits- und richtungsbestimmend sein. Selbstverständlich sind die Energieschwellen nicht durch die Anlagerung der ersten Molekel gegeben. Vergleicht man aber nicht zu verschiedenartige Vorgänge miteinander, so ist die grössere Energieschwelle schon an dem ersten Schritt erkennbar[1].

Für die folgenden Überlegungen sollen dieselben Annahmen gelten wie sie schon früher gemacht wurden: Der *NaCl*-Kristall soll hinreichend gross, sein Sublimationsdruck also unabhängig von seiner Grösse sein. Der Kristall soll nur von seinem verdünnten Dampf umgeben sein. Es soll weder eine Ionendeformation, noch eine Gitterverzerrung an der Kristalloberfläche berücksichtigt werden. Das System Kristall—Kristallumgebung soll jeweils nur sehr wenig vom Gleichgewichtszustand entfernt sein.

Es ist zwar selbstverständlich, dass bei der Diskussion der Wachstums- und Auflösungsvorgänge am *NaCl*-Kristall, wenn letzterer allein von seinem Dampf umgeben ist, man mit Molekeln rechnen muss und nicht mit Ionen. Es ist vielleicht trotzdem nicht überflüssig, zu erwähnen, dass von allen praktisch in Betracht zu ziehenden Lagen an der Oberfläche eines solchen Kristalls die Abtrennung von einem Ionenpaar (Molekel) bedeutend weniger Energie erfordert als die Abtrennung eines einzelnen Ions[2].

2. Die Würfelfläche und die vollständigen Rhombendodekaeder- und Oktaederflächen sind ausführlich in der ersten Veröffentlichung[3] behandelt worden, worauf ebenfalls hingewiesen sei.

Eine übersichtliche und knappe Darstellung der Verhältnisse bei den anderen Flächen erfordert jedoch eine schärfere Unterteilung der kristallographischen Flächen nach ihrer Oberflächenstruktur. Es ist deshalb besser, wenn die Ergebnisse, zu welchen die Untersuchungen

[1]) Prinzipiell ist es jedoch wohl denkbar, dass die Wahrscheinlichkeit für das Anlagern oder den Abbau eines einzelnen Bausteines nicht immer den wahrscheinlichsten Weg des Wachstums- bzw. Auflösungsvorgangs angibt. Vergleicht man z. B. zwei Vorgänge, deren Zustandekommen verschieden grosse Anzahlen einzelner Anlagerungen bzw. Abtrennungen erfordern, die nur durch grössere Schwankungserscheinungen realisiert werden können, so ist es denkbar, dass gerade derjenige von beiden, dessen erste Schritte einzeln energetisch günstiger sind, weniger wahrscheinlich ausfällt, und zwar dann, wenn ihm die grössere Anzahl der erforderlichen Schritte zukommt (Jb. Univ. Sofia **26**, physik.-math. Fak. **2**, 218, 244. 1929/30). Vgl. auch H. Brandes und M. Volmer (Z. physikal. Ch. (**A**) **155**, 470. 1931).
[2]) Z. physikal. Ch. **136**, 268. 1928. [3]) Vgl. Anm. 3, S. 127.

der anderen Flächen selbst führen und welche ihrerseits besagte Unterteilung erforderlich machen, gleich hier vorweggenommen werden.

Es ergibt sich, dass ausser (1 0 0) alle anderen Flächen am *NaCl*-Kristall, soweit sie auftreten können, aus Subindividuen bestehen, welche von Würfelflächen begrenzt werden[1]). Alle diese Flächen stellen demnach Felder von Würfelflächenstufen dar, und die Aufgabe besteht zunächst darin, in die grosse Mannigfaltigkeit derselben Ordnung und Übersicht zu schaffen.

Mir scheint es, dass dies durch folgende Begriffsbildung am zweckmässigsten zu erreichen ist:

a) Es sei eine Kristallfläche als vollständig bezeichnet, wenn ihre Oberflächennetzebene von der geometrisch grösstmöglichen Anzahl Bausteine besetzt ist. Demgegenüber seien die Flächen, welche dieser Bedingung nicht genügen, als unvollständig bezeichnet.

In Fig. 1 sind die zwei Möglichkeiten erläutert. Durch die ausgezogenen Striche sind Kristallstücke getrennt, welche durch vollständige Flächen begrenzt werden. Durch gestrichelte und punktierte Linien sind hingegen einige unvollständige Begrenzungsmöglichkeiten angedeutet.

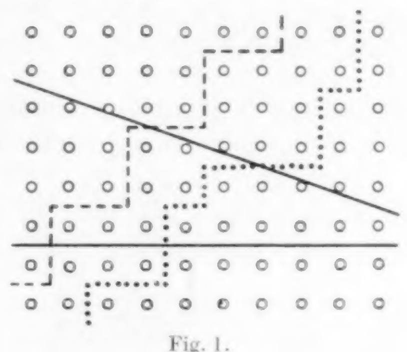


Fig. 1.

b) Es sei eine Kristallfläche als gleichförmig bezeichnet, wenn sie aus gleich grossen und gleich gelagerten Subindividuen besteht, die sich nicht überdecken, und anderenfalls als ungleichförmig.

In Fig. 1 würden durch die gestrichelte Trennungslinie gleichförmige, durch die punktierte Trennungslinie nichtgleichförmige Flächenstücke entstehen. Letztere können natürlich nur insoweit zu einer bestimmten kristallographischen Fläche gerechnet werden, als sie im Mittel eine bestimmte Richtung erkennen lassen. Es sei noch bemerkt, dass in diesem Sinne eine vollständige Fläche durchaus nicht stets gleichförmig sein muss. So wäre z. B. die vollständige (3 2 0)-Fläche

[1]) An dieser Stelle sei auf eine Abhandlung von M. v. LAUE (Ber. Berl. Akad. **1930**, 26) hingewiesen, deren Ergebnisse damit in Zusammenhang gebracht werden können.

beim $NaCl$ dann nicht gleichförmig, da bei ihr die Subindividuen Würfelstufen darstellen, welche abwechselnd Kantenlängen l, 1, 1 und l, 2, 1 [in Ionenabständen angegeben; $l \sim$ Länge der Kombinationskante etwa von (1 1 0) mit (3 2 0)] besitzen würden. Es ist zweckmässiger, solche Flächen, welche mit verschiedenen Subindividuen bedeckt sind, doch in einer bestimmten Ordnung, in einer Untergruppe zusammenzufassen und etwa als zusammengesetzt gleichförmige Flächen zu bezeichnen[1]). Denn sie unterscheiden sich grundsätzlich von den ungleichförmigen Flächen, welche gar kein Ordnungsprinzip erkennen lassen.

c) Es sei schliesslich eine Fläche als wiederholbar wachsend bzw. sich auflösend oder nur einfach als wiederholbar bezeichnet, im Fall sie beim Wachstum oder beim Auflösen ihre äussere Form[2]) bewahrt. Anderenfalls sei sie als unwiederholbar bezeichnet.



Fig. 2a.

Fig. 2b.

In Fig. 2 sind beide Fälle an Hand eines Beispiels für den Wachstumsvorgang dargestellt. Die schwarzen Kreise sollen die Bausteine darstellen, welche dem Kristall schon vor dem Wachstum angehören. Die während des Wachstums hinzugekommenen Bausteine sind als helle Kreise abgebildet. Fig. 2a stellt danach den wiederholbaren, Fig. 2b einen nicht wiederholbaren Vorgang dar.

3. Die wichtigsten experimentellen Untersuchungen über das Wachstum der Steinsalzkristalle sind an kugelförmig geschliffenen Kristallen ausgeführt worden[3]). Danach sollten auch die theoretischen Betrachtungen an solchen oder an aus solchen entstandenen Körpern anknüpfen. Speziell für die Flächen der Zone [1 0 0] ergeben sich aber

[1]) Die zusammengesetzt gleichförmigen Flächen kann man sich vielleicht zweckmässiger ebenfalls als durch gleichmässig grosse Subindividuen bedeckt denken. Dann müssen sich aber die Subindividuen teilweise überdecken. [2]) In ähnlichem, aber nicht identischem Sinn braucht Kossel (in Falkenhagen, loc. cit., S. 14) die Bezeichnung „wiederholbar". Kossel nennt den Aufbau einer Fläche wiederholbar oder isograd, wenn er durch wiederholbare Schritte ausgeführt gedacht wird, ganz abgesehen von der Wahrscheinlichkeit dieses Verlaufs. Hingegen ist hier, wie oben definiert ist, die Fläche selbst als wiederholbar bezeichnet, wenn sie spontan wiederholbar wächst oder sich auflöst. [3]) K. Spangenberg, loc. cit. A. Neuhaus, loc. cit. Vgl. auch die älteren Arbeiten von D. N. Artemjew (Z. Krist. **48**, 425. 1911) u. W. Schnorr (Z. Krist. **54**, 289. 1914. **68**, 1. 1928).

die Überlegungen auf diese Weise viel zu weitläufig. Daher soll für diese Flächen, aber auch nur für diese Flächen, eine andere, einfachere Ausgangsform genommen werden, nämlich diejenige eines Zylinders, dessen Achse parallel zur Würfelkante verläuft. Der Zylinder soll von Flächen geschnitten werden, die senkrecht zu seiner Achse verlaufen. Alle die an der Zylinderumhüllung zur Ausbildung kommenden Flächen werden somit an mindestens zwei Kanten an Würfelflächen grenzen. Die so erhaltenen Ergebnisse lassen sich dann im grossen und ganzen auf die Kugelform ausdehnen. Sie dürften für einen kugelförmig geschliffenen Realkristall sogar geeigneter sein. Darauf soll an der betreffenden Stelle zurückgekommen werden. Übrigens würde es sich sicherlich lohnen, Wachstumsversuche an zylinderförmig geschliffenen Kristallkörpern auszuführen.

Als Beispiel sollen hier eingehender die Flächen (1 1 0) und (2 1 0) der Zone [1 0 0] erörtert werden. Die Ergebnisse über die anderen Flächen derselben Zone am *NaCl*-Kristall sind in der weiter unten diskutierten Tabelle 10 zusammengestellt und daraus zu ersehen. Zunächst sollen die Flächen als am Zylinderkörper schon gebildet betrachtet werden.

Rhombendodekaederfläche (1 1 0). Die vollständige Rhombendodekaederfläche ist, wie schon früher gezeigt worden ist[1]), nicht realisierbar.

Von den unvollständigen Rhombendodekaederflächen sollen hier einige gleichförmige Flächen erörtert werden. Dabei soll einfachheitshalber die Länge der kürzesten Kante der Würfelstufen, von welchen sie bedeckt gedacht werden können, gemessen in Ionenabständen, im folgenden mit a bezeichnet und als Index hinter der Klammer der jeweiligen Flächenindices beigefügt werden: $(h\,k\,l)_a$. Durch die Angabe von a sind die gleichförmigen Flächen vollständig bestimmt.

Es lässt sich nun zeigen, dass alle unvollständigen gleichförmigen Rhombendodekaederflächen, bei welchen a eine gerade Zahl ist, wiederholbar wachsen und sich auflösen können. Dies ist aber nicht möglich bei den Flächen mit ungeradzahligem a. Es seien hier als Beispiel die Flächen $(1\,1\,0)_2$ und $(1\,1\,0)_3$ angeführt.

Fig. 3 stellt die an dem Zylinderkörper entstandene unvollständige gleichförmige Rhombendodekaederfläche $(1\,1\,0)_2$ und einige der wich-

[1]) Z. physikal. Ch. **136**, 274. 1928.

tigsten Anlagerungen an derselben dar. Die Ionen sind der Anschaulichkeit wegen als weisse und gestrichelte Würfel dargestellt. Die diesbezüglichen Abtrennungsarbeiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

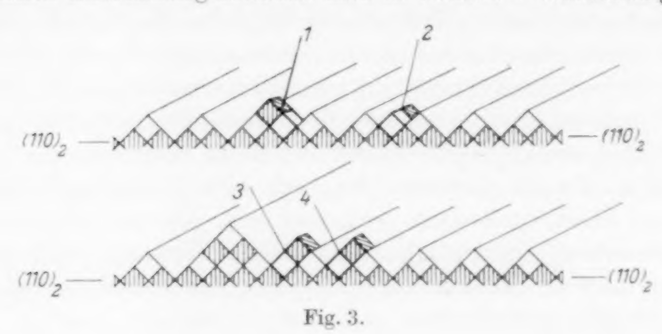


Fig. 3.

Tabelle 1.

Lage	$\varphi'_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	0·835	0·638
2	0·761	0·490
3	0·857	0·660
4	0·837	0·641

Hierin ist in Anlehnung an meine früheren Arbeiten mit φ'_1 der elektrostatische Anteil der Abtrennungsarbeit für eine Molekel, mit φ' die gesamte Abtrennungsarbeit (unter Berücksichtigung der BORNschen Abstossungskräfte) bezeichnet worden. Die Abtrennungsarbeiten für Molekeln sind einfach aus den Abtrennungsarbeiten (φ_1 bzw. φ) der einzelnen Ionen zusammengesetzt und auf die dritte Dezimalstelle abgerundet, was vollkommen ausreicht[1]). e ist die Ionenladung, δ die

[1]) Die Abtrennungsarbeiten für Molekeln sind diesmal übersichtlicher und einfacher so berechnet worden, als ob der Ionenabstand in den Molekeln der Gasphase gleich $\frac{\delta}{2}$ wäre. Über die Ermittlung der Abtrennungsarbeiten von einzelnen Ionen sei noch folgendes gesagt. Die gesamte Abtrennungsarbeit pro Ion (φ) ist durch die Beziehung $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ erhalten worden, wobei die φ_2-Werte (die Anteile der BORNschen Abstossung) nach der Gleichung

$$\varphi_2 = -\frac{e^2}{\delta}\,(n_0 \cdot 0{\cdot}0590 + n_1 \cdot 0{\cdot}0026 + n_2 \cdot 0{\cdot}0004)$$

berechnet worden sind. Dieser Gleichung liegt zugrunde der Wert $3{\cdot}4952\ \frac{e^2}{\delta}$ für den elektrostatischen Anteil der Abtrennungsarbeit eines Ions aus dem Kristall-

Gitterkonstante. Hieraus ergibt sich für das Wachsen ein Verlauf, wie er schematisch in Fig. 4 wiedergegeben ist.

Aus Fig. 3 ersieht man auch, dass die Molekeln sich nicht parallel zur Zonenachse, sondern vorzugsweise senkrecht dazu anlagern werden. Bei der schematischen Darstellungsweise in Fig. 4, wo nur die Projektionen der Ionenreihen abgebildet sind, indem die Reihenfolge der Anlagerungen durch Ziffern angegeben ist, sind je zwei Ionenreihen mit einer gemeinsamen Ziffer gekennzeichnet. Im folgenden soll diese Bezeichnungsweise für Ionenreihen beibehalten werden, bei welchen die Molekeln sich quer zur Reihe anlagern.

Nach dem Dargelegten wäre ein wiederholbares Wachstum von $(1\,1\,0)_2$ durchaus möglich. Es ist dabei die Frage noch offen gelassen, ob das Wachstum am wahrscheinlichsten an einer Stelle, wie sie Fig. 3 zeigt, beginnen wird oder ob es dafür am Bezugskörper günstigere

Fig. 4.

Stellen gibt. Es kommt darauf an, die Möglichkeiten an weiteren singulären Stellen, wie Ecken, zu prüfen. Dies ist jedoch aus folgenden Gründen kaum nötig. Das Wachstum aller hier behandelten Flächen verläuft sehr ähnlich dem Auswachsen von einmal begonnenen Würfelnetzebenen und lässt sich nicht mit den Vorgängen beim Entstehen einer neuen Würfelnetzebene vergleichen. Indem die Anlagerungsenergien an etwaigen Ecken sich nur wenig verschieden ergeben, werden sie bei ihrer geringen Anzahl keine Rolle bei den Wachstumsvorgängen spielen können neben der enorm grösseren Anzahl von Plätzen an den in Fig. 3 diskutierten Kanten.

Das Auflösen derselben Rhombendodekaederfläche ist ebenfalls wiederholbar, wie es in Fig. 5 schematisch dargestellt ist. Dies folgt

---

innern, an Stelle des von mir früher verwendeten, weniger genauen Wertes $3{\cdot}4876\,\frac{e^2}{\delta}$ von E. Madelung (Physikal. Z. **19**, 531. 1928). Die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist auch die Ursache für die kleinen Differenzen zwischen den (doppelt zu nehmenden) Koeffizienten der elektrostatischen Anteile der Abtrennungsarbeiten, welche Kossel (loc. cit.; Kossel verwendet an Stelle von δ das zweimal kleinere r) angibt, und den in meiner früheren Arbeit angegebenen (loc. cit.). Diese Differenzen betreffen nur die dritten Dezimalstellen und sind für die Überlegungen selbst vollkommen belanglos.

in gleicher Weise aus den Abtrennungsarbeiten der Molekeln wie beim Wachstum. Die Wiedergabe der einzelnen Schritte ist daher hier weggelassen.

Fig. 5.

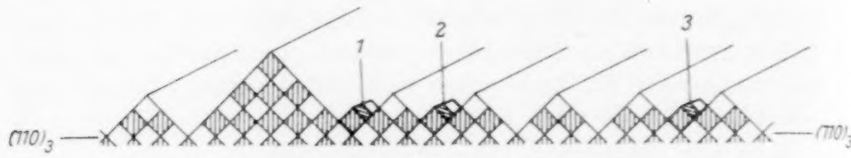


Fig. 6.

Bei der gleichförmigen Rhombendodekaederfläche $(1\,1\,0)_3$ ist weder ein wiederholbares Wachstum, noch ein wiederholbares Auflösen möglich. Die Verhältnisse beim Wachstum sind aus Fig. 6 und Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Lage	$\varphi'_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	0.848	0.577
2	0.863	0.592
3	0.865	0.594

Was hier für die Flächen $(1\,1\,0)_2$ und $(1\,1\,0)_3$ gezeigt wurde, lässt sich ganz allgemein an allen gleichförmigen Rhombendodekaederflächen verfolgen, dass nämlich diejenigen mit geradzahligem a zu wiederholbarem Wachstum und Auflösen fähig sind, nicht aber diejenigen mit ungeradzahligem a.

Weit wichtiger als die Untersuchungen von einzelnen Beispielen gleichförmiger Flächen ist die Frage, ob jede beliebige ungleichförmige Rhombendodekaederfläche imstande ist, sich beim Wachstum oder beim Auflösen in bestimmte wiederholbare Flächen zu entwickeln, und auch die ähnliche Frage, wie sich die wiederholbaren Flächen gegenüber zufällig an ihnen entstandenen Vergröberungen verhalten. Dabei soll unter Vergröberung der Flächen eine Vergrösserung der Subindividuen verstanden werden.

Ein Versuch, alle Möglichkeiten nachzuprüfen, würde schon an der überaus grossen Mannigfaltigkeit derselben scheitern. Es lassen sich jedoch bei der schrittweisen Verfolgung der Vorgänge, soweit

solche behandelt worden sind, stets zwei Tendenzen erkennen: nach fortschreitender Vergröberung und nach (vorübergehender) Ausbildung wiederholbarer Flächenelemente. Aber auch alle wiederholbaren Flächen vergröbern schliesslich ebenfalls durch zufällig an ihnen entstandenen Vergröberungen, da diese beim Weiterwachsen oder -auflösen im allgemeinen nicht rückgängig gemacht werden.

Diese Fragen, welche alle kristallographischen Flächen am *NaCl*-Kristall gleich stark betreffen, sollen weiter unten behandelt werden.

Tetrakishexaederfläche (2 1 0). Ähnlich wie die vollständige Rhombendodekaederfläche ergibt sich die vollständige Tetrakishexaederfläche als unmöglich. Dies kann man aus Fig. 7 und Tabelle 3

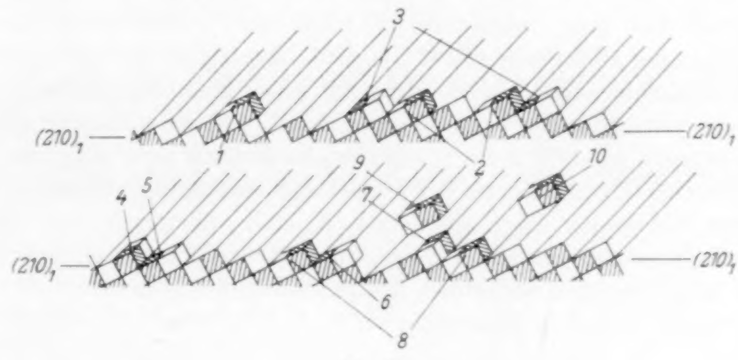


Fig. 7.

Tabelle 3.

Lage	$\varphi'_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
0	1·495	1·166
1	1·000	0·806
2	0·847	0·650
3	1·016	0·822
4	1·973	1·650
5	1·726	1·403
6	1·879	1·560
7	1·921	1·598
8	1·710	1·387
9	1·447	1·115
10	1·543	1·217

ersehen. Sowohl beim Wachstum wie auch beim Auflösen wandelt sich $(2\,1\,0)_1$ zunächst in die unvollständige gleichförmige $(2\,1\,0)_2$ um, wie es in Fig. 8 für das Wachstum nochmals schematisch abgebildet ist.

$(2\,1\,0)_1$ ist ebenfalls wie $(1\,1\,0)_1$ auch stets imstande, ihre Oberflächenstruktur spontan umzubilden. Sobald sich nämlich eine neue Doppelkette über $(2\,1\,0)_1$ zu bilden begonnen hat (Lage 10), wird sie auch im Fall, dass die Lösung gegenüber dem Kristall gesättigt oder sogar beträchtlich untersättigt ist, spontan zu Ende wachsen. Denn die beim Wachsen dieser Doppelreihe sich wiederholenden Schritte sind stets mit einer grösseren Energieabgabe verbunden als am halben

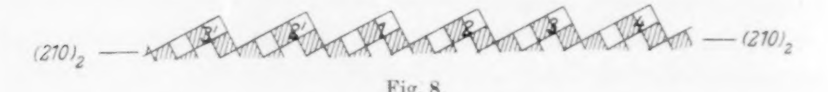


Fig. 8.

Kristall. Das Entgegengesetzte geschieht beim Anlösen einer Doppelreihe aus der Oberfläche selbst (Lage 9). Dann sind die beim Ablösen sich wiederholenden Schritte stets mit einer kleineren Abtrennungsenergie verbunden als vom halben Kristall, und die einmal angelöste Doppelkette muss sich im Gleichgewichtszustand oder sogar bei beträchtlicher Übersättigung der Umgebung vollständig ablösen[1]). Die Werte, welche der Lage am halben Kristall zukommen und welche das Gleichgewicht zwischen Kristall und Kristallumgebung bedingen, sind zum Vergleich in Tabelle 3 unter Ziffer 0 angegeben.

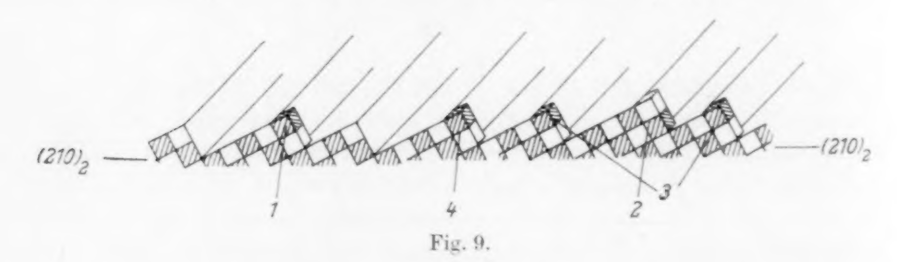


Fig. 9.

Bemerkenswerterweise kann auch $(2\,1\,0)_2$ nicht wiederholbar wachsen oder sich auflösen. Man ersieht es aus Fig. 9 und Tabelle 4.

[1]) Eine unfertige Doppelkette über $(2\,1\,0)_1$ (Lage 10 in Fig. 7) könnte im Gleichgewicht mit dem Dampf von der Konzentration $c = c_0 \cdot e^{\frac{\Delta\varphi}{kT}}$ gedacht werden, wo c_0 die Gleichgewichtskonzentration und $\Delta\varphi = 0{\cdot}051\,\frac{e^2}{\delta}$ ist. Für eine unfertige Doppelkette von $(2\,1\,0)_1$ selbst (Lage 9 in Fig. 7) würde hingegen $\Delta\varphi = -0{\cdot}051\,\frac{e^2}{\delta}$ sein.

Tabelle 4.

Lage	$\varphi'_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	0·864	0·667
2	0·856	0·659
3	0·859	0·662
4	0·863	0·666

Alle höheren gleichförmigen Tetrakishexaederflächen können aber wiederholbar wachsen und sich auflösen, und zwar in bestimmter Richtung. Das Wachstum geht vorzugsweise von der Kombinationskante mit (1 1 0) in Richtung zur Kombinationskante mit (1 0 0) vonstatten,

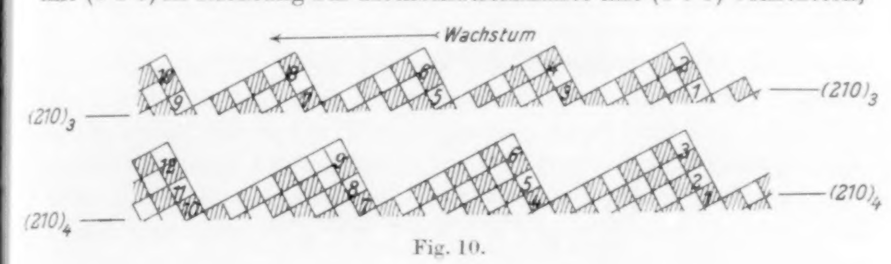


Fig. 10.

das Auflösen in umgekehrter Richtung, wenn auch komplizierter. Für die Flächen $(2\ 1\ 0)_3$ und $(2\ 1\ 0)_4$ ist dies schematisch in Fig. 10 wiedergegeben.

Das abweichende Verhalten der gleichförmigen Tetrakishexaederfläche $(2\ 1\ 0)_2$ kommt daher, weil bei dieser die Molekeln in senkrechter Stellung zur Zonenachse angelagert oder abgelöst werden. Die Dipole von zwei gleichgerichteten Molekeln in den Lagen 1, 4 und 3 der Fig. 9 stossen sich aber ab. Bei allen gleichförmigen Flächen mit $a > 2$ stellen sich hingegen die Molekeln der jeweils ersten Kette längs der Zonenachse. Inwieweit dadurch die Verhältnisse geändert werden, ersieht man aus den Fig. 9 und 10 selbst.

Am Beispiel von (2 1 0) und (1 1 0) lassen sich die Verhältnisse an den wiederholbaren und nichtwiederholbaren Flächen beleuchten. Dies sei hier im Anschluss an die oben durchgeführte Unterteilung der kristallographischen Flächen nachgeholt.

Die Flächen $(2\ 1\ 0)_1$ und $(2\ 1\ 0)_2$ sind beide nicht wiederholbar. Es besteht aber doch ein merklicher Unterschied im Verhalten dieser beiden Flächen. $(2\ 1\ 0)_1$ und ebenso $(\bar{1}\ 1\ 0)_1$ können s t e t s spontan ihre Oberflächenstruktur umändern, weil bei beiden Flächen die wieder-

holbaren Schritte längs der einzelnen unfertigen Ketten energetisch merklich verschieden sind vom Schritt am halben Kristall. Bei $(1\,1\,0)_2$ und noch mehr bei $(2\,1\,0)_2$ findet hingegen eine spontane Oberflächenstrukturänderung im Gleichgewichtszustand kaum noch statt oder jedenfalls nur äusserst langsam, denn bei letzteren unterscheiden sich die wiederholbaren Schritte längs der einzelnen unfertigen Ketten energetisch nur noch unmerkbar wenig vom Schritt am halben Kristall. Bei diesen Flächen treten aber die Oberflächenstrukturänderungen während eines Wachstums- oder Auflösungsvorgangs zwangsläufig auf, denn sie sind dann durch die Reihenfolge der ausgezeichneten Stellen kleinster Energieschwellen an ihren Oberflächen bedingt.

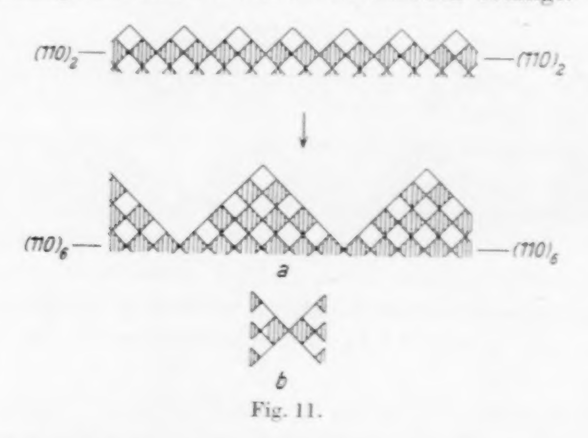


Fig. 11.

Es ist nicht überflüssig, auch an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass bei allen Flächen am *NaCl*-Kristall [ausser (1 0 0)] jede Vergröberung mit einer Abnahme der spezifischen Oberflächenenergie verbunden ist. Bei allen diesen Flächen, ganz gleich ob sie wiederholbar oder nichtwiederholbar sind, würde man bei den Vergröberungsprozessen, veranschaulicht in Fig. 11, die Energie gewinnen, welche die Abstossungskräfte zwischen je zwei Würfelstücken leisten können, die sich längs einer Kante berühren [Fig. 11b[1])].

Bei den wiederholbaren Flächen verläuft der Wachstums- oder Auflösungsvorgang trotz der grösseren Energieabnahme, welche eine Vergröberung auch hier verursachen würde, nur deshalb wiederholbar,

[1]) Vgl. Jb. Univ. Sofia **24**, physik.-math. Fak. **2**, 312. 1927/28. **26**, **2**, 210. 1929/30. Z. physikal. Ch. **136**, 274. 1928, wie auch W. D. Kusnetzow, Z. Physik **42**, 302, 905. 1927.

weil die Vergröberungen mit der Überwindung höherer Energieschwellen verbunden sind.

Was die *übrigen Flächen* am *NaCl*-Kristall anbelangt, so lässt sich in gleicher Weise zeigen, dass mit Ausnahme der Flächen (4 1 0), (6 1 0), (8 1 0) usw., welche nur geringe Bedeutung haben, alle anderen überhaupt nicht als vollständige denkbar sind. Soweit sie erscheinen können, werden sie nur unvollständige Flächen darstellen. Alle diese Kristallflächen liefern aber wiederholbare (unvollständige gleichförmige) Flächen.

4. Die Frage, *welche Flächen werden bei einem Wachstumsversuch an kugel- oder zylinderförmig geschliffenen Körpern auftreten*, kann durch Überprüfung der verschiedenen Möglichkeiten für die Anlagerung von Bausteinen an der Oberfläche des Kristallstückes nicht beantwortet werden. Ein solcher Versuch würde unbedingt an der überaus grossen Anzahl der sich dabei bietenden Möglichkeiten scheitern. Die hier durchgeführte Betrachtungsweise der Wachstumsvorgänge weist aber doch auf einen Weg zur Beantwortung dieser Frage hin, welcher im folgenden wiedergegeben wird.

Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt ausgeführten Begriffsbildung ist es möglich, eine Reihe von Folgerungen zu ziehen, welche uns ihrerseits erlauben, die Anlagerungsvorgänge summarisch zu erfassen, ohne alle Etappen im einzelnen verfolgen zu müssen. Irgendwelche neue Annahmen werden dabei nicht eingeführt.

a) *Wiederholbar wachsende Flächen haben beim Wachstum durchweg grössere Energieschwellen zu überwinden, als ähnlich gebaute nichtwiederholbare Flächen.* Diese Folgerung sei an Hand von zwei Beispielen erläutert: Ein erstes Mal, indem ähnlich gebaute Flächen (gleichförmige mit $a=2$), welche zu verschiedenen kristallographischen Flächen der Zone [1 0 0] gehören,

Tabelle 5.

Lage	$\varphi_1' \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	0·835	0·638
2	0·857	0·660
3	0·864	0·667
4	0·855	0·658
5	0·862	0·665
6	0·857	0·660
7	0·860	0·663
8	0·858	0·661

in bezug auf die Anlagerungsenergien der in Fig. 12 und Tabelle 5 zusammengestellten Schritte verglichen werden (sie stellen gewissermassen einen Längsschnitt durch die Zone [1 0 0] vor, indem alle Flächen

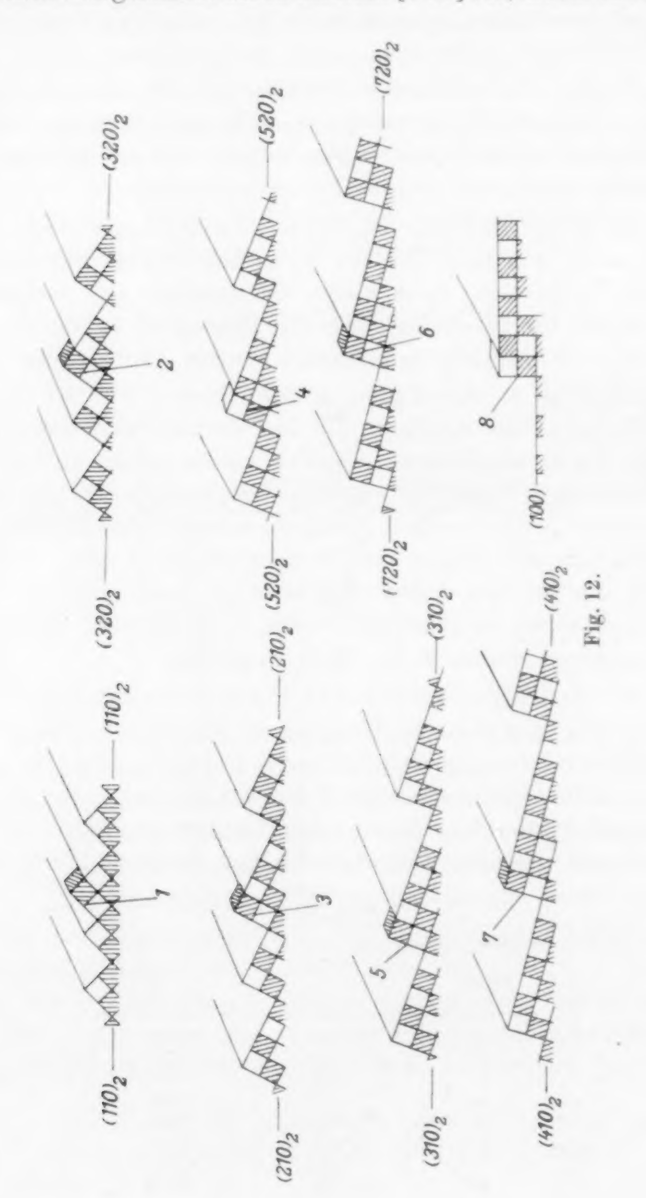


Fig. 12.

dieselbe **Stufenhöhe haben, während die Stufenbreite sich ändert). Dies ist in Fig. 13 nochmals graphisch dargestellt. Ein zweites Mal,** indem die verschiedenen aufeinanderfolgenden gleichförmigen Flächen

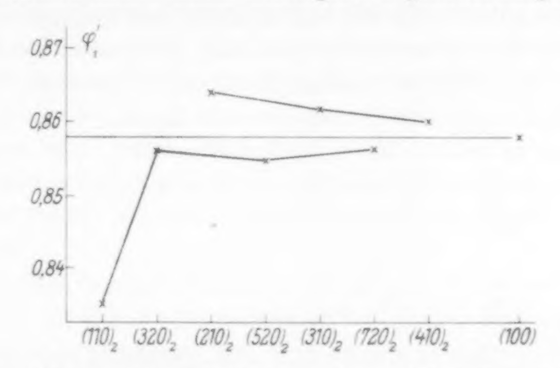


Fig. 13. $(110)_2$, $(320)_2$, $(520)_2$ und $(720)_2$ wachsen wiederholbar, $(210)_2$, $(310)_2$ und $(410)_2$ wachsen nicht wiederholbar.

innerhalb der gleichen kristallographischen Fläche (1 1 0) verglichen werden, wie es in Fig. 14 und 15 und Tabelle 6 ausgeführt ist (letztere stellen hingegen einen Querschnitt durch die Zone vor).

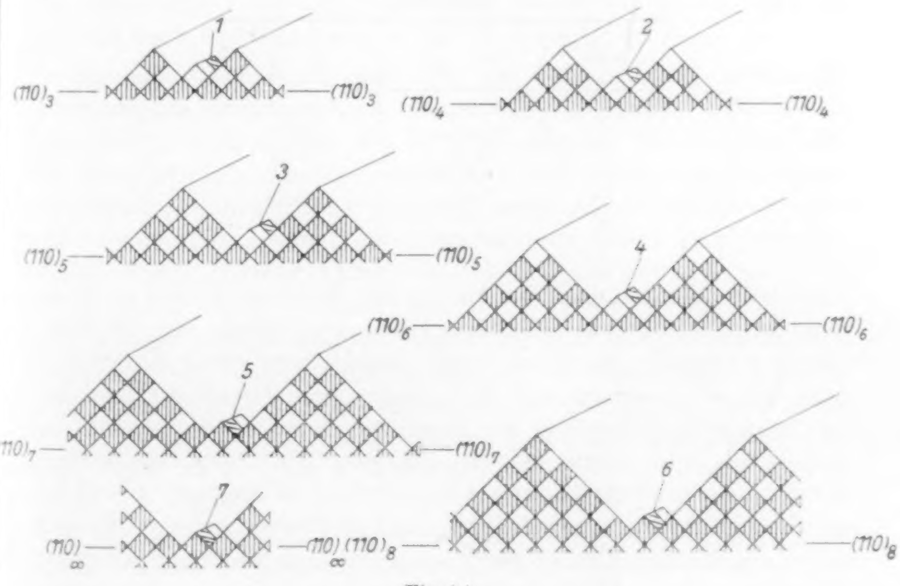


Fig. 14.

Aus beiden Beispielen ersieht man, dass die nichtwiederholbaren Flächen stets leichter wachsen, als ähnlich gebaute wiederholbare Flächen. In beiden Fällen liegen die betreffenden Anlagerungsenergien der nichtwiederholbaren Flächen oberhalb und diejenigen der wiederholbaren Flächen unterhalb der Grenzen, zu welchen die zwei Reihenpaare streben. Freilich bleiben die Energieschwellen bei jeder der

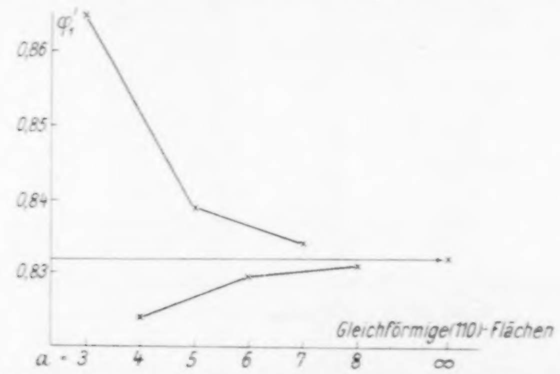


Fig. 15. Die $(1\,1\,0)_a$-Flächen mit $a = 4$, 6 und 8 wachsen wiederholbar, diejenigen mit $a = 3$, 5 und 7 nicht wiederholbar.

Tabelle 6.

Lage	$\varphi_1' \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	0·865	0·594
2	0·824	0·553
3	0·839	0·568
4	0·830	0·559
5	0·834	0·563
6	0·831	0·560
7	0·832	0·561

behandelten Flächen nach der Anlagerung der ersten Ketten nicht unverändert. Bei den wiederholbaren Flächen vollziehen sich die Änderungen periodisch; sie fallen in der Regel zuerst etwas stärker und dann nur sehr langsam auf einen bestimmten Grenzwert herunter, um dann, nach Vollendung der durch die ersten Ketten begonnenen Netzebenen, von neuem auf den höchsten Wert heraufzuschnellen. Bei den nichtwiederholbaren Flächen steigen sie hingegen allmählich an. Solange aber die wiederholbaren und nichtwiederholbaren Flächen sich in der Struktur ähnlich bleiben, bleiben auch die Energieschwellen der letzteren beträchtlich unterhalb der Energieschwellen der ersten.

b) Eine Änderung in der Struktur der Oberfläche kann bei allen diesen Flächen nur in einer Richtung geschehen, nämlich in Richtung zunehmender Vergröberung. Die von Würfelflächen begrenzten Stufen können nur auf Kosten von benachbarten Stufen grösser werden, nicht aber kleiner, indem sich etwa eine Stufe beim Weiterwachsen in mehrere kleinere Stufen auflöst[1]).

Letzteres würde darauf hinauskommen, dass eine einfache (oder doppelte) Netzebene, welche über dem Rücken einer gröberen Stufe wächst, auf entsprechend grosse Energiehindernisse stösst, noch bevor sie die gröbere Stufe vollständig überdeckt hat. Dies ist aber durchaus nicht der Fall.

c) Ungleichförmige Flächen können nicht wiederholbar wachsen. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da ein Feld von unregelmässig nebeneinander gelagerten, verschieden grossen Stufen weder beim Wachstum, noch beim Auflösen irgendwie imstande sein kann, seine Oberflächenstruktur zu bewahren.

Dasselbe gilt auch für die zusammengesetzt gleichförmigen Flächen, aber nur insoweit sie zur Zone [1 0 0] gehören. Solche Flächen gehen beim Wachstum und beim Auflösen zunächst stets in eine gleichförmige (gröbere) Fläche über. Als Beispiel dafür kann man die vollständige Fläche (3 2 0) nehmen, welche sowohl beim Wachstum wie auch beim Auflösen in $(3\ 2\ 0)_2$ übergeht[2]).

Die zusammengesetzt gleichförmigen Flächen, welche ausserhalb [1 0 0] liegen, bedürfen ebenso wie die gleichförmigen Flächen der Zone [1 0 0], noch einzeln der Untersuchung auf Wiederholbarkeit. Alle gleichförmigen Flächen ausserhalb [1 0 0] ergeben sich hingegen als nichtwiederholbar[3]). Als mögliche wiederholbare Flächen ausserhalb [1 0 0] bleiben somit nur die zusammengesetzt gleichförmigen Flächen übrig. Hierher gehören ausschliesslich diejenigen zusammengesetzt gleichförmigen Flächen, welche von gleich grossen Subindividuen bedeckt gedacht werden können, die sich teilweise überdecken. Diejenigen von diesen zusammengesetzt gleichförmigen Flächen, welche wiederholbar wachsen, können dies in ziemlich ähnlicher Weise tun wie die (einfachen) gleichförmigen Flächen der Zone [1 0 0]. Der Grund dafür ist der, dass die einzelnen Subindividuen dieser Flächen

[1]) Vgl. hierüber auch das auf S. 138 Gesagte. [2]) Vgl. W. Kossel in Leipziger Vorträge **1928**, 41. [3]) Näheres hierüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

stets teilweise durch Ebenen begrenzt werden, welche sich ununterbrochen über eine ganze Reihe von Subindividuen fortsetzen. Daher werden die Würfelnetzebenen, welche sich an den zusammenhängenden Ebenen anlagern, bei ihrer Ausbreitung nur ganz geringe Energieschwellen zu überwinden haben.

Zur näheren Erläuterung ist in Fig. 16 die Fläche (2 1 1) dargestellt, und zwar unter *a* die (zusammengesetzt gleichförmige) vollständige Ikositetraederfläche, unter *c* $(2\ 1\ 1)_1$ und unter *b* eine zusammengesetzt gleichförmige Ikositetraederfläche, welche, wie leicht ersichtlich, durch einfache Verschiebung der Würfelnetzebenen in $(2\ 1\ 1)_1$ zu erhalten ist (vgl. auch Fig. 19).

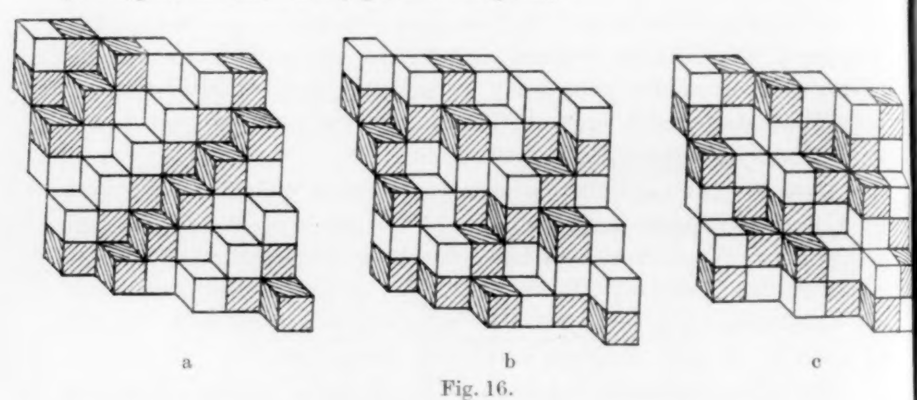


Fig. 16.

Nunmehr kann die Frage, welche Flächen am *NaCl*-Kristall am langsamsten (in normaler Richtung) wachsen und am langsamsten vergröbern, und daher am ehesten auftreten, auf eine wenigstens sehr plausible Weise beantwortet werden. Es werden diejenigen sein, bei welchen wiederholbare Flächenelemente am wahrscheinlichsten auftreten können.

Denken wir uns nämlich eine Reihe von kristallographischen Flächen gegeben, alle als vollständige, und lassen sie bei gleichen Bedingungen möglichst langsam wachsen (idealer Anfangszustand des geschliffenen Körpers). Dann werden alle mit der Zeit vergröbern. Aber diejenigen Flächen, welche eine wiederholbare Oberflächenstruktur besitzen oder beim Wachstum erwerben, können nur durch Schwankungserscheinungen weiter vergröbern und daher nur sehr langsam im Vergleich zu denjenigen Flächen, welche eine wiederholbare Oberflächenstruktur nicht oder noch nicht erreicht haben und

beim Wachstum daher zwangsläufig weiter vergröbern müssen. Es ist dann evident, dass, je eher und je öfter eine Fläche wiederholbare Oberflächenstrukturen erreicht, desto langsamer sie vergröbern und desto langsamer sie auch wachsen wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür (für die Erlangung wiederholbarer Oberflächenstrukturen) muss dann mit der Anzahl der wiederholbaren Flächen zunehmen, welche unterhalb eines passend zu wählenden, für die verschiedenen zu vergleichenden Flächen gleich grossen Vergröberungsgrades enthalten ist. Die verschiedenen wiederholbaren Flächen können vorläufig nicht genauer miteinander verglichen werden. Wir müssen uns daher für den Vergleich der verschiedenen Kristallflächen untereinander allein mit der Anzahl der wiederholbaren Flächen begnügen.

Da nur gleichförmige (bei den Kristallflächen ausserhalb der Zone [1 0 0] nur gewisse zusammengesetzt gleichförmige) Flächen wiederholbar wachsen können, so genügt es eben, nur diese Flächen auf Wiederholbarkeit zu untersuchen.

Das Ergebnis einer solchen Untersuchung der Flächen der Zone [1 0 0] ist in Tabelle 7 zusammengestellt[1]). Hierin sind in der 1. Spalte die kristallographischen Flächen angegeben, der Reihe nach von oben

Tabelle 7.

Flächen der Zone [0 0 1]	Zahl der gleichförmigen Flächen	Zahl der wiederholbaren Flächen
1 1 0	70	35
6 5 0	12	12 ↓
5 4 0	15	15
4 3 0	20	20 ↓
3 2 0	27	27
2 1 0	44	42 ↓
3 1 0	31	14 ↓
4 1 0	24	23 ↓
5 1 0	19	8 ↓
6 1 0	16	15 ↓
↓		
1 0 0		

[1]) Vgl. auch Naturw. **19**, 689. 1931. Diese Behandlungsweise der Flächen der Zone [1 0 0] wurde zum erstenmal in einem Vortrag vorgebracht, welchen Verfasser auf freundlichste Einladung von Herrn Kossel am 18. Juni 1931 an der philosophischen Fakultät der Universität Kiel hielt.

nach unten, von (1 1 0) in Richtung (1 0 0). Die obere Grenze der Vergröberung ist hier für alle Flächen gleich 100 Ionenabstände ($=50\,\delta$; δ=Gitterkonstante) eingesetzt worden. Dann ergibt sich die Zahl der gleichförmigen Flächen (2. Spalte), die zu einer der kristallographischen Flächen gehören, und in das durch die obere Grenze abgeschlossene Intervall hineinpassen, bis auf die ganzen Zahlen gleich $\frac{100}{\sqrt{h^2+k^2}}$. Denn $\frac{\delta}{2}\sqrt{h^2+k^2}$ ist gleich der kleinsten Flächendiagonale einer einzelnen Würfelstufe der jeweiligen feinsten gleichförmigen Flächen, was aus Fig. 17 ersichtlich ist, in welcher (3 2 0) als Beispiel genommen ist. $(3\ 2\ 0)_1$ ist ausgezogen, zwei höhere gleichförmige Flächen sind gestrichelt bzw. punktiert angegeben. Die Strecken

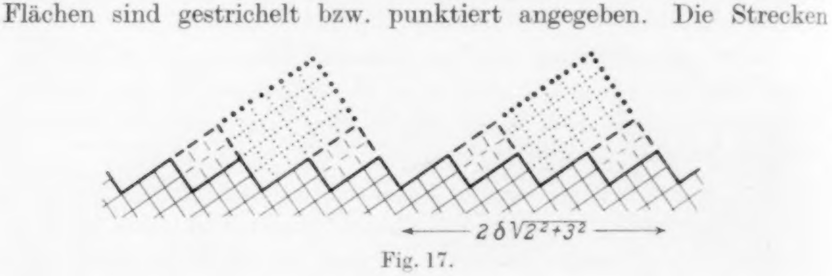


Fig. 17.

$n\frac{\delta}{2}\sqrt{h^2+k^2}$ (n=ganzzahlig) haben sicherlich den Charakter von Gitterkonstanten; aber die Möglichkeit, entsprechende Flächengitter zu realisieren, besteht höchstens bei den wiederholbaren Flächen.

Man ersieht nun, dass die alte Regel, wonach die Flächen mit kleinen Indices[1]) vorwiegend auftreten, auch für den Fall des Wachstums eines heteropolaren Kristalls eine gewisse Rechtfertigung erhält, aber tatsächlich doch nur eine grobe Annäherung darstellt. Denn für das Erscheinen einer (unvollständigen) kristallographischen Fläche am Wachstumskörper ist nicht die Anzahl der gleichförmigen Flächen entscheidend, sondern diejenige der wiederholbaren Flächen. Die Anzahl der wiederholbaren Flächen ist in der 3. Spalte der Tabelle 7 enthalten. Diese Anzahl, welche gewissermassen das statistische Gewicht der kristallographischen Flächen darstellt, ist nur im Grenzfall gleich der Anzahl der gleichförmigen Flächen, kann aber, wie man aus der Tabelle ersieht, auch bedeutend geringer ausfallen.

[1]) Es ist richtiger, diese Regel direkt mit den Koordinatenlängen $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$ zu verknüpfen, anstatt mit den reziproken Werten.

Hinsichtlich der Erhaltung der Anzahl der wiederholbaren Flächen seien noch folgende Angaben gemacht: bei (1 1 0) fallen alle gleichförmigen Flächen mit ungeradzahligem a als wiederholbar weg, von (2 1 0) nur die zwei ersten, nämlich mit $a = 1$ und 2, von (4 1 0) und (6 1 0) [wie auch von (8 1 0) usw.] nur die gleichförmigen Flächen mit $a = 2$ (die vollständigen also nicht), von (3 1 0) [wie auch von (5 1 0) usw.] alle mit ungeradzahligem a und mit $a = 2$[1]).

Man ersieht ferner, dass die in Tabelle 7 aufgenommenen kristallographischen Flächen auch diejenigen mit der grössten Anzahl gleichförmiger Flächen sind. Denn alle die unendlich vielen virtuellen, kristallographischen Flächen, welche zwischen je zwei unmittelbar benachbarten kristallographischen Flächen in der Tabelle zu liegen kommen, haben alle grössere bis unendlich grosse Indices, so dass sie schon wegen der geringen Anzahl der ihnen zukommenden gleichförmigen Flächen überhaupt nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen.

Für den Fall, dass alle wiederholbaren Flächen, die zur gleichen kristallographischen Fläche gehören, eine gleiche Wachstumsrichtung aufweisen, ist dieselbe durch einen die Richtung angebenden Pfeil hinter der Anzahl der wiederholbaren Flächen angegeben. Demnach bedeutet also der nach unten gerichtete Pfeil, dass die Anlagerung von neuen Schichten an den entsprechenden Flächen in die Richtung von (1 1 0) nach (1 0 0) stattfindet, d. h., dass dies die Reihenfolge der einzelnen Ionenketten ist, welche selbst sich freilich in Richtung der Zonenachse ausbilden.

Die Reihenfolge der Flächen der Zone [1 0 0], geordnet nach den Wahrscheinlichkeiten dafür, dass sie am geschliffenen Wachstumskörper erscheinen können, würde demnach folgende sein: (2 1 0), (1 1 0), (3 2 0), (4 1 0), (4 3 0) usw. Sollte also z. B. (1 1 0) noch eben (vorübergehend) feststellbar sein, so müssten alle Kristallflächen mit grösserer Anzahl wiederholbarer Flächen [in diesem Falle ist es nur (2 1 0)] um so leichter festzustellen sein, gar nicht aber diejenigen Kristallflächen mit geringerer Anzahl wiederholbarer Flächen (im vorliegenden Falle sind es alle übrigen).

Einer ähnlichen Behandlung können selbstverständlich auch die übrigen Flächen unterzogen werden. Bis jetzt konnte ich nicht die diesbezüglichen, zum Teil sehr umständlichen Untersuchungen ab-

[1]) In der vorläufigen Mitteilung (Naturw. **19**, 689. 1931) ist die Anzahl der wiederholbaren Flächen von (3 1 0) und (5 1 0) fälschlich gleich Null gesetzt worden.

schliessen. Daher sei die ausführliche Erörterung dieser Flächen einer späteren Publikation überlassen.

Es lässt sich aber auch jetzt schon, ohne das endgültige Resultat abwarten zu müssen, überzeugend zeigen, dass gerade die Oktaederfläche (1 1 1) von allen Flächen ausserhalb [1 0 0] durch eine besonders hohe Anzahl von zusammengesetzt gleichförmigen Flächen (welche allein als wiederholbare Flächen in Betracht kommen), ausgezeichnet sein muss, und deshalb sehr wahrscheinlich auch die höchste Anzahl an wiederholbaren Flächen besitzen wird.

Während nämlich bis auf (1 1 1) bei jeder der hier behandelten Kristallflächen eine bestimmte, zusammengesetzt gleichförmige Fläche nur je einmal zu rechnen ist, kann bei (1 1 1) jede der zusammengesetzt gleichförmigen Flächen auf drei verschiedene Weisen auftreten und ist daher dreimal zu zählen. Dies ist in Fig. 19 veranschaulicht, in welcher eine beliebig herausgegriffene, zusammengesetzt gleichförmige Oktaederfläche in den drei möglichen Weisen dargestellt worden ist. Die in dieser Figur dargestellten drei Flächen sind durch einfache Verschiebungen der Würfelnetzebenen in der in Fig. 18 dargestellten Fläche $(1\,1\,1)_2$ erhalten worden. Man ersieht aus Fig. 19, dass allen diesen drei Flächen die gleiche kristallographische Richtung zukommt. Diese zusätzliche Variabilität ist aber allein bei der Oktaederfläche möglich; bei allen anderen Kristallflächen würden den drei entsprechenden Aufstellungen irgendeiner Fläche stets drei verschiedene Richtungen zukommen.

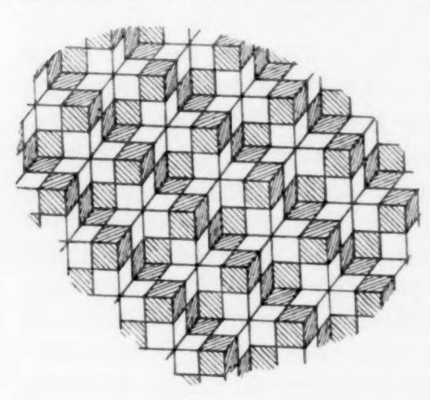


Fig. 18.

Es sei noch bemerkt, dass die Richtungen der Kristallflächennormalen nicht etwa als völlig scharf zu betrachten sind, sondern dass sie eine gewisse physikalische Breite besitzen. Jeder wiederholbaren Fläche einer bestimmten kristallographischen Orientierung kommen im Verhalten sehr nahe nichtgleichförmige Flächen engbenachbarter kristallographischer Richtungen, deren einzelne Flächenelemente dieselbe Oberflächenstruktur wie die betreffende wiederholbare Kristallfläche besitzen, aber gegenseitig verschoben sind.

5. Es ist sicherlich interessant, die Versuchsergebnisse beim Wachstum geschliffener $NaCl$-Kristalle aus wässeriger Lösung[1]) mit der Theorie zu vergleichen.

Die über das Wachstum und das Auflösen im Vakuum gezogenen Schlüsse können allerdings nur mit grösster Vorsicht auf die Vorgänge in Lösungen ausgedehnt werden, da die Lösungsmittelmolekeln selbstverständlich mitberücksichtigt werden müssen[2]). Jedenfalls kann aber aus sehr naheliegenden Gründen die Umstellung der Betrachtungen

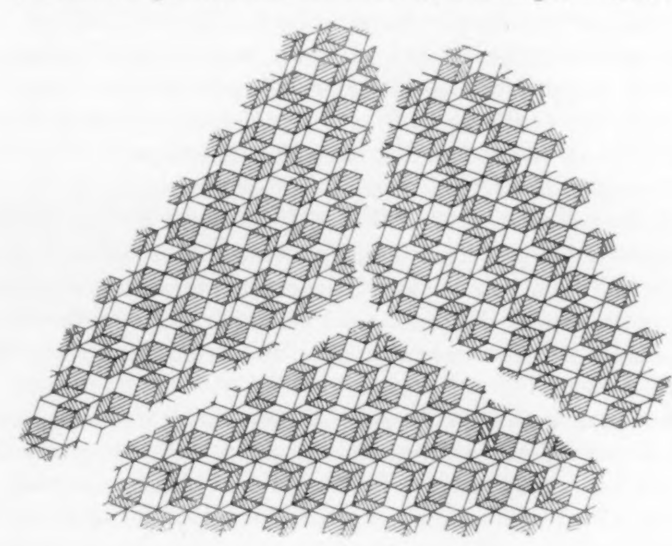


Fig. 19.

auf Anlagerungen und Abtrennungen einzelner Ionen an Stelle von Molekeln, auch wenn eine praktisch reine Ionenlösung als Kristallumgebung vorliegt, keineswegs als eine grössere Annäherung be-

[1]) K. SPANGENBERG, loc. cit. A. NEUHAUS, loc. cit. Vgl. auch die älteren Versuche von D. N. ARTEMIEW (Z. Krist. **48**, 425. 1911) und W. SCHNORR (Z. Krist. **54**, 289. 1914. **68**, 1. 1928). [2]) Es ist von grosser Bedeutung für viele Probleme zu ermitteln, wie sich die Lösungsmittelmolekeln an den Kristallflächen anlagern. Sicherlich werden in mancher Hinsicht die Verhältnisse grundverschieden von denen im Vakuum sein. So ist es z. B. auch nach der Ansicht von Herrn VOLMER sehr wahrscheinlich, dass die Adsorption von eigenen Ionen an der Grenzfläche $NaCl$-Kristall — wässerige $NaCl$-Lösung negativ ausfällt, während sie an der Grenzfläche Kristall — Gasphase stets positiv sein muss. Andererseits müssen die an der Oberfläche des Kristalls zu erwartenden Risse (Z. physikal. Ch. **136**, 262. 1928) wenigstens teilweise zurückgehen, wenn dieser von der Lösung umgeben ist.

trachtet werden. Wie noch gezeigt werden wird, lassen sich tatsächlich alle Ergebnisse der Wachstumsversuche zwanglos auf Grund der für das Vakuum hergeleiteten Folgerungen deuten. Dies bedeutet natürlich nichts weiter, als dass der Einfluss der Wassermolekeln die Vorgänge am *NaCl*-Kristall nicht qualitativ ändert.

Ausser den Bedenken, welche wegen der Wirkung der Lösungsmittelmolekeln bestehen, muss hier noch der mehr äusserliche Umstand erwogen werden, dass nämlich die im obigen angeführten Überlegungen sich wenigstens für die Flächen der Zone [1 0 0] auf einen zylindrisch geschliffenen Körper beziehen, wogegen die Wachstumsversuche an kugelförmig geschliffenen Kristallstücken ausgeführt worden sind. Es kommen in Frage Abänderungen, welche an den Flächenrändern in senkrechter Richtung zur Zeichenebene der Fig. 3, 6, 7 und 9 angebracht werden müssen. Man kann nun leicht einsehen, dass durch derartige unregelmässige Abänderungen an den Rändern, von welchen die Anlagerungen der Ionenreihen ihren Anfang nehmen, wiederholbare Flächen zu unwiederholbaren werden können, hingegen nicht unwiederholbare Flächen zu wiederholbaren. Dadurch wird aber nur de facto die Anzahl der wiederholbaren Flächen im allgemeinen herabgesetzt.

Hierher gehört auch die Frage, ob nicht alle Erwägungen, welche an einem idealen Einkristall gemacht worden sind, für einen Realkristall, wie er heutzutage als bestehend aus aneinandergelagerten Gitterblöcken hingestellt wird[1]), hinfällig werden. Ich bin der Meinung, dass die Überlegungen ohne weiteres auch für einen derartigen Realkristall gelten müssen, dessen Gitterblöcke annähernd gleich orientiert sind. Für so einen Kristall sind aber dann Überlegungen, welche an einem zylinderförmig geschliffenen Einkristall gemacht worden sind, sicherlich zutreffender als solche, die sich auf einen kugelförmig geschliffenen Einkristall beziehen. Denn man kann dann die Blöcke, welche an der Oberfläche des geschliffenen Körpers liegen, im Durchschnitt als Würfel betrachten, an welchen nur je eine Würfelfläche durch angeschliffene andere Kristallflächen ersetzt ist.

Nun zu den Ergebnissen von Spangenberg[2]) und Neuhaus[3]) selbst. Diese sind in Kürze folgende: An dem kugelförmig geschliffenen *NaCl*-Kristall erscheinen beim möglichst langsam geführten Wachstum

[1]) Vgl. insbesondere A. Smekal (Z. Physik **55**, 289. 1929) und F. Zwicky (Helv. phys. Acta **3**, 269. 1930). [2]) K. Spangenberg, loc. cit. [3]) A. Neuhaus, loc. cit.

aus reiner wässeriger Lösung nur die Flächen (1 0 0), (2 1 0) und (1 1 0) von der Zone [1 0 0] und ausserdem nur noch (1 1 1). Die Endform ist ein Würfel. Zuvor kann man noch eine Reihe interessanter Einzelheiten beobachten. Die Würfelflächen wachsen überhaupt nicht, solange sie vom Zwischengebiet (so werden von SPANGENBERG und NEUHAUS die geschliffenen Teile der Kugeloberfläche genannt, welche keine Flächenausbildung zeigen) oder von andersartigen Flächen umgeben sind. Verschwinden aber letztere beim Weiterwachsen, verbleibt die einfache Würfelform, so kann man gut die Wachstumsgeschwindigkeiten der Würfelflächen messen. Von den beiden Flächen (2 1 0) und (1 1 0) wächst langsamer (2 1 0) und lässt sich auch leichter spiegelnd erhalten. (1 1 0) und in geringerem Masse (2 1 0) zeigen beim Rauhwerden eine Streifung längs der Achse von [1 0 0]. Speziell (2 1 0) wächst in der Nachbarschaft der Kombinationskante mit (1 0 0) etwas schneller, so dass tatsächlich an Stelle von (2 1 0) Vizinalflächen auftreten. Die Kombinationskante von (2 1 0) mit (1 0 0) ist scharf ausgebildet, hingegen diejenige mit (1 1 0) unscharf.

Als eine gute Stütze für die ganze hier zugrunde liegende Betrachtungsweise sind die Tatsachen zu werten, dass die am Wachstumskörper erscheinenden Flächen in der verlangten Weise vergröbern, indem die Flächen der Zone [1 0 0] eine Streifung parallel zur Zonenachse zeigen, während in den übrigen Feldern Würfelecken entstehen.

Die Kardinalfrage bei den Versuchen von SPANGENBERG und NEUHAUS ist aber, weshalb ausser (1 0 0) noch, und nur noch, (2 1 0), (1 1 0) und (1 1 1) erscheinen. Es ist zwar zur Zeit nicht möglich anzugeben, weshalb aus dem Zwischengebiet nicht weitere Flächen, wenn auch nur vorübergehend, bemerkbar werden. Es ist aber zu verstehen, dass, wenn (1 1 0) eben noch an der Grenze der Feststellbarkeit steht, alle anderen Flächen von der Zone [1 0 0], welche alle kleinere Anzahlen an wiederholbaren Flächen besitzen, nicht mehr feststellbar sind. Es wäre aber durchaus lohnend, zu versuchen, ob an einem zylinderförmig geschliffenen Körper doch nicht noch weitere Flächen [etwa (2 3 0)] entstehen, da vielleicht dann die wiederholbaren Flächen bei allen kristallographischen Flächen der Zone [1 0 0] besser zur Geltung kommen.

Ähnlich ist auch das Auftreten von (1 1 1) gut zu verstehen, da gerade diese von allen Flächen die weit grösste Anzahl wiederholbarer Flächen besitzen dürfte.

Es liegt nahe, den Befund, dass (2 1 0) eine scharfe Kombinationskante mit (1 0 0) und eine unscharfe mit (1 1 0) bildet, dadurch zu deuten, dass alle wiederholbaren Tetrakishexaederflächen die gleiche tangentiale Wachstumsrichtung haben, nämlich von der Kombinationskante mit (1 1 0) zu derjenigen mit (1 0 0). In Fig. 20 ist dies veranschaulicht: die Pfeile über (2 1 0) sollen die einzelnen Wachstumsschichten darstellen, welche alle in gleicher Richtung verlaufen. Ihre Anfangspunkte sind noch ganz willkürlich, alle endigen aber, soweit sie nicht eine schon begonnene Schicht ergänzen, bei der Kombinationskante mit (1 0 0). In gleicher Weise und an Hand derselben Figur könnte man dann auch den Befund deuten, dass (2 1 0) in der Nähe von (1 0 0) schneller wächst als in der Nähe von (1 1 0)[1].

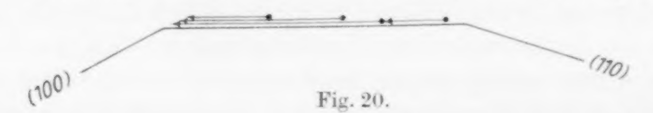


Fig. 20.

Diese Deutungen wären aber nur für den Fall eines idealen Einkristalls stichhaltig. Mir scheint es, dass diese Befunde deshalb eher dadurch zu erklären sind, dass die Fläche (2 1 0) einerseits an eine Fläche (1 0 0) grenzt, die bei der sich einstellenden geringen Übersättigung während des langsamen Wachstums des Zwischengebiets und der anderen Flächen praktisch überhaupt nicht wächst, und andererseits an eine Fläche (1 1 0), deren Wachstumsgeschwindigkeit sogar ihre eigene übertrifft. Im stationären Zustand würde dann die Konzentrationsabnahme in normaler Richtung zu (2 1 0) und in der Nähe von (1 0 0) geringer sein als in der Nähe von (1 1 0).

Damit gelangen wir auch zu dem Befund, dass (1 0 0) praktisch überhaupt nicht wächst (doch sich wohl auflösen kann), solange sie vom Zwischengebiet oder von den Flächen (2 1 0) umgeben ist. Die Deutung, wonach es sich hier um ein Umkippen der Ionen handelt, welche sich an den Ecken und Kanten von (1 0 0) anlagern, in den benachbarten Flächen, wie es in Fig. 21a dargestellt ist[2], kann kaum zutreffen. Denn (2 1 0) ist als vollständige Fläche nicht möglich. Sollte sie aber auch als solche irgendwie zustande gekommen sein, so würde sie sich sehr schnell auch von der Kombinationskante mit (1 0 0) her nach Fig. 21b weiter umändern. Die Ursache für diesen Befund wird

[1]) Vgl. auch W. Kossel in Leipziger Vorträge **1928**, 42. [2]) W. Kossel in Leipziger Vorträge **1928**, 36.

ebenfalls darin zu suchen sein, dass durch das Vorhandensein schnellwachsender Flächen die Konzentration der Kristallumgebung sehr nahe an die Sättigungskonzentration heruntergedrückt wird, wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von neuen Würfelnetzebenen[1]) auf Null herabfällt[2]).

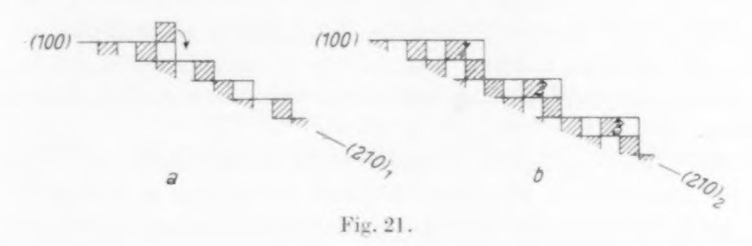


Fig. 21.

6. Zusammenfassung. Auf Grund der Abtrennungsarbeiten von Molekeln der Kristalloberfläche werden die Vorgänge beim Wachstum von Steinsalzkristallen und insbesondere von geschliffenen Steinsalzkristallen (Spangenberg und Neuhaus) gedeutet. Dies gelingt, ohne neue Annahmen einzuführen, mit Hilfe einer Präzisierung der Begriffe, welche sich als notwendig erweist, um die Kristallflächen, insbesondere an heteropolaren Kristallen, genauer definieren zu können.

---

[1]) Dies — nach M. Volmer und W. Schultze (Z. physikal. Ch. (A) **156**, 1. 1931) eine Folge der zweidimensionalen Keimbildung — kann beim *NaCl* nur für die Würfelfläche, nicht aber für die anderen Flächen angenommen werden. Nur bei der ersteren werden meistens die kleineren Energieschwellen, wie etwa diejenige, welche beim Anlegen einer neuen Ionenkette längs des wachsenden Flächenkeims auftritt, gegenüber derjenigen bei der Bildung eines Flächenkeims selbst zurücktreten. Bei den übrigen Flächen sind aber die in Betracht zu ziehenden Energieschwellen stets nur von der Grössenordnung der Energieschwellen, welche bei der Würfelfläche nach H. Brandes und M. Volmer (Z. physikal. Ch. (A) **155**, 466. 1931) zu vernachlässigen wären. [2]) Sollte ein idealer Einkristall vorliegen, so könnte man daran denken, dass das Wachsen von (1 0 0) noch besonders dadurch erschwert wird, dass die neuen Würfelnetzebenen gerade an den Ecken und Kanten entstehen, also in unmittelbarer Nachbarschaft zu den schnellwachsenden Flächen. Es wäre aber immerhin interessant zu versuchen, experimentell festzustellen, ob eine Abhängigkeit zwischen Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelfläche (an einfachen Würfelformen) und Würfelgrösse besteht. Denn nur für den Fall, dass die Ecken allein als Netzebenenbildner wirken sollten, müsste die Wachstumsgeschwindigkeit der allein vorhandenen Würfelflächen weitgehend von der Würfelgrösse unabhängig sein.

Zu diesem Zweck werden die Kristallflächen eingeteilt in:

vollständige und unvollständige,

gleichförmige und nichtgleichförmige,

und schliesslich in:

wiederholbare und nichtwiederholbare.

Beim *NaCl*-Kristall ist nur die Würfelfläche als vollständig möglich. Alle anderen Flächen können nur als unvollständige auftreten. Sie können beim Wachstum nur weiter vergröbern, nicht aber feiner werden.

Bei einem kugel- oder zylinderförmig geschliffenen *NaCl*-Kristall werden ausser (1 0 0) diejenigen Flächen am ehesten auftreten, welche am wahrscheinlichsten wiederholbare Oberflächenstrukturen erlangen können, denn gerade das sind die Flächen, welche am langsamsten wachsen und am langsamsten vergröbern können.

Zum Schluss möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank Herrn M. Volmer aussprechen für das fördernde Interesse, welches er diesen Überlegungen entgegenbrachte.

Sofia, II. chemisches Institut (physikal.-chem. Abt.) der Universität.

Über die Dipolmomente von aromatischen Nitrilen und Isonitrilen.

Von

H. Poltz, O. Steil und **O. Strasser.**

(Eingegangen am 9. 3. 32.)

Es wird berichtet über Messungen der Dipolmomente von Toluol, Benzonitril, Benzoisonitril und von einfach substituierten Benzonitrilen und Benzoisonitrilen. Die gefundenen Resultate werden im Hinblick auf Fragen der Molekülstruktur kurz diskutiert.

Die Frage nach der Struktur der Nitril- und Isonitrilgruppe ist in mancher Hinsicht von besonderem Interesse. Speziell bei der Nitrilgruppe, bei der vor einiger Zeit aus Momentmessungen auf eine gewinkelte Gestalt der C_{ar}-CN-Gruppe geschlossen worden war, konnte bei einer genaueren Durchsicht des Materials bereits gezeigt werden, dass Grund für eine solche Annahme, die auch vom Standpunkt der Strukturchemie aus überraschen musste, nicht besteht[1]. Die im folgenden mitgeteilten Messungen der Dipolmomente von aromatischen Nitrilen sollten die experimentellen Grundlagen für die Behandlung dieser Frage noch etwas verbreitern. Gleichzeitig schien es interessant[2] zu untersuchen, wie sich die Isonitrilgruppe[3] bezüglich Grösse und Lage des Moments von der Nitrilgruppe unterscheidet.

Die Messungen der Dipolmomente wurden ausgeführt durch Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der zu untersuchenden Substanzen in benzolischen Lösungen bei 22° C mit der von K. L. Wolf und W. J. Gross[4] beschriebenen Apparatur. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt. Die verwandten Bezeichnungen sind durchweg die von Wolf

---

[1] K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 347. 1931.
[2] Messungen der Ultraviolettabsorption der isomeren Tolunitrile und Toluisonitrile, über die der eine von uns (Str.) demnächst eingehender berichten wird, führen zu dem Resultat, dass der Richtungssinn des Moments in Nitril und Isonitril der gleiche sein muss.
[3] Wir schreiben im folgenden für die aromatische Nitrilgruppe C_{ar}-CN und für die aromatische Isonitrilgruppe C_{ar}-NC, ohne aber durch diese Schreibweise, die herkömmlich ist, eine sterische Aussage machen zu wollen. Die Ergebnisse unserer Messungen zeigen vielmehr, dass eine dieser Schreibweise entsprechende sterische Zuordnung unwahrscheinlich ist.
[4] K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 305. 1931.

und Gross benutzten. Die Darstellung und Reinigung der Substanzen wird in anderem Zusammenhang[1]) eingehender beschrieben werden. Hier sei lediglich erwähnt, dass die Reinheit aller verwandten Substanzen durch Messung der Ultraviolettabsorption geprüft und überwacht wurde.

Tabelle 1. Toluol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4748$_5$	0·87649	26·63	25·061	—
1	0·00567	2·281	1·4748$_5$	0·87632	26·68	25·09$_4$	4·9
2	0·00727	2·282	1·4748	0·87634	26·72	25·09$_7$	5·7
3	0·01105	2·283	1·4749$_7$	0·87624	26·73	25·12$_5$	5·1
4	0·01403	2·283	1·4747$_5$	0·87610	26·76	25·12$_4$	5·4
5	0·01739	2·285	1·4748$_5$	0·87622	26·79	25·14$_8$	5·6

$\mu' = 0·49 \pm 0·05$ $\quad {}_0P_1 = 35 \quad {}_0P''_{El_1} = 30 \quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 5 \pm 1$

$\boldsymbol{\mu < 0·49}$

Tabelle 2. Benzonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4748$_5$	0·87649	26·63	25·061	—
1	0·00626	2·425	1·4750$_0$	0·87750	28·70	25·10$_0$	327·1
2	0·00746	2·449	1·4748$_6$	0·87772	29·04	25·08$_8$	320·8
3	0·00984	2·509	1·4750$_0$	0·87802	29·84	25·10$_8$	322·7
4	0·01035	2·523	1·4748$_8$	0·87816	30·03	25·09$_8$	325·9
5	0·01136	2·548	1·4750$_0$	0·87830	30·35	25·10$_8$	324·5
6	0·01532	2·633	1·4751$_0$	0·87886	31·45	25·12$_0$	311·7

$\mu' = 3·97 \pm 0·07$ $\quad {}_0P_1 = 360 \quad {}_0P''_{El_1} = 30 \quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 330 \pm 12$

$\boldsymbol{\mu = 3·94}$ $\quad {}_0P_{UR_1} \sim 4·5 \quad {}_0P'_1 = 325·5$

Tabelle 3. *p*-Tolunitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4748$_5$	0·87649	26·63	25·061	—
1	0·00135	2·318	1·4749$_4$	0·87684	27·19	25·07$_5$	403·4
2	0·00217	2·340	1·4749$_8$	0·87684	27·53	25·08$_6$	401·8
3	0·00255	2·353	1·4749$_0$	0·87690	27·70	25·09$_2$	410·5
4	0·00329	2·373	1·4748$_5$	0·87720	27·99	25·08$_2$	416·9
5	0·00316	2·373	1·4751$_0$	0·87704	27·98	25·10$_0$	407·0
6	0·00389	2·389	1·4752$_8$	0·87718	28·21	25·11$_4$	393·9
7	0·00445	2·411	1·4751$_9$	0·87719	28·53	25·11$_5$	415·0

$\mu' = 4·40 \pm 0·05$ $\quad {}_0P_1 = 440 \quad {}_0P''_{El} = 35·0 \quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 405 \pm 10$

$\boldsymbol{\mu = 4·37}$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 5 \quad {}_0P'_1 = 400$

[1]) O. Strasser, Diss., Kiel (erscheint demnächst).

Tabelle 4. *m*-Tolunitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4748$_5$	0·87649	26·63	25·061	—
1	0·00525	2·417	1·4750$_7$	0·87728	28·61	25·12$_0$	369·0
2	0·00780	2·478	1·4751$_0$	0·87764	29·46	25·14$_0$	354·9
3	0·00950	2·521	1·4753$_0$	0·87774	30·05	25·16$_9$	350·4
4	0·01130	2·569	1·4752$_0$	0·87808	30·70	25·17$_5$	351·6
5	0·01242	2·608	1·4752$_2$	0·87820	31·20	25·18$_8$	359·4
6	0·01639	2·699	1·4753$_2$	0·87880	32·37	25·22$_5$	341·9

$\mu' = 4·21 \pm 0·06$ $\quad {}_0P_1 = 405$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 35$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 370 \pm 10$

$\mu =$ **4·18** $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 5$ $\quad {}_0P'_1 = 365$

Tabelle 5. Benzoisonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4748$_6$	0·87648	26·63	25·064	—
1	0·00965$_5$	2·457	1·4750$_3$	0·87776	29·15	25·112	257·5
2	0·01731$_5$	2·595	1·4751$_6$	0·87862	31·01	25·156	249·1
3	0·01786$_5$	2·605	1·4751$_5$	0·87868	31·13	25·158	248·2
4	0·02045	2·653	1·4752$_6$	0·87914	31·75	25·170	246·6
5	0·02587	2·753	1·4753$_8$	0·87980	32·98	25·200	241·8

$\mu' = 3·56 \pm 0·02$ $\quad {}_0P_1 = 295·3$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 30·3$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 265 \pm 3$

$\mu =$ **3·53** $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 4·5$ $\quad {}_0P'_1 = 260·5$

Tabelle 6. *p*-Toluisonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4747$_0$	0·87644	26·63	25·057	—
1	0·00801$_5$	2·464	1·4749$_8$	0·87734	29·29	25·143	322·7
2	0·01044$_5$	2·515	1·4750$_9$	0·87754	30·00	25·175	313·0
3	0·01207	2·554	1·4750$_8$	0·87772	30·53	25·190	313·5
4	0·01573	2·636	1·4751$_5$	0·87822	31·61	25·225	307·3
5	0·02145	2·764	1·4754$_1$	0·87892	33·23	25·288	298·4

$\mu' = 3·99 \pm 0·04$ $\quad {}_0P_1 = 368·6$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 36·0$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 332·5 \pm 6$

$\mu =$ **3·95$_5$** $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 5·5$ $\quad {}_0P'_1 = 327$

Tabelle 7. *o*-Toluisonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·4750	0·87646	26·63	25·071	—
1	0·01065	2·458	1·4754	0·87750	29·24	25·194	234·9
2	0·01772	2·574	1·4755	0·87844	30·84	25·261	228·1
3	0·02077	2·626	1·4756$_5$	0·87870	31·54	25·298	226·7
4	0·02661	2·724	1·4759	0·87962	32·81	25·354	222·8

$\mu' = 3·39 \pm 0·025$ $\quad {}_0P_1 = 276$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 36·0$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 240 \pm 3·5$

$\mu =$ **3·35** $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 5·5$ $\quad {}_0P'_1 = 234·5$

In Tabelle 8 sind die Momentwerte zusammen mit bereits vorliegenden Messungen[1]) an anderen aromatischen Nitrilen und Isonitrilen zusammengestellt. In der Spalte „ber." sind hier ferner die Werte zu finden, die sich auf Grund einfacher vektorieller Zusammensetzung der Gesamtmomente aus den Gruppenmomenten[2]) ergeben, wobei vorausgesetzt ist, dass in allen Fällen die Gruppenmomente in die Benzolebene und zwar in die Richtung des den Substituenten treffenden Benzoldurchmessers fallen. Die Momentrichtung musste dabei sowohl beim Isonitril wie beim Nitril so gewählt werden, dass das Moment der C_{ar}-CN-Gruppe ebenso wie das der C_{ar}-NC-Gruppe mit dem negativen Pol vom Benzolring nach aussen weist, also ebenso liegt wie das Moment in den einfachen Halogenbenzolen.

Tabelle 8.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	
	ber.	beob.
Toluol	—	0·4
Chlorbenzol	—	1·55
Brombenzol	—	1·52
Nitrobenzol	—	3·90
Benzonitril	—	3·94
Benzoisonitril	—	3·53
o-Tolunitril	3·76	$3{\cdot}77_5$
m-Tolunitril	4·16	4·18
p-Tolunitril	4·35	4·37
o-Toluisonitril	3·35	3·35
p-Toluisonitril	3·93	$3{\cdot}95_5$
o-Chlorbenzonitril	4·91	4·75
p-Chlorbenzoisonitril	1·98	2·07
p-Brombenzonitril	2·43	2·64
o-Nitrobenzonitril	6·79	6·15
m-Nitrobenzonitril	3·92	3·78
p-Nitrobenzonitril	0·05	$< 0{\cdot}7$

[1]) Es sind hier die zur Zeit sichersten Mittelwerte verwandt (siehe Artikel von Wolf und Fuchs in Freudenbergs Handbuch der Stereochemie, Wien 1932).
[2]) Definition siehe z. B. Wolf und Fuchs, loc. cit.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist in allen Fällen, in denen nur eigene Messungen verwandt wurden, vollauf befriedigend. Auch in den übrigen Fällen ist die Übereinstimmung gut mit Ausnahme der Substanzen, bei denen Abweichungen durch den Orthoeffekt zu erwarten waren, und ferner beim *p*-Brombenzonitril und beim *m*-Nitrobenzonitril. Die Abweichungen sind aber in den beiden letztgenannten Fällen nicht wesentlich grösser, als auf Grund der Versuchsfehler, die auch in den zur Berechnung verwandten Werten zur Geltung kommen, möglich erscheint. Speziell beim *p*-Brombenzonitril würde Berücksichtigung des Ultrarotgliedes, die bei den eigenen Messungen vorliegt, zudem noch eine bessere Übereinstimmung bringen, so dass eine nicht durch Orthoeffekt bedingte Abweichung lediglich beim *m*-Nitrobenzonitril vorliegt. Da bei Vorhandensein der Nitrogruppe auch sonst sich erheblichere Abweichungen von der einfachen Vektorzusammensetzung zeigen, die bei Berücksichtigung der Induktionswirkung nach SMALLWOOD und HERZFELD auch noch verschwinden[1]), lässt sich aus den Ergebnissen der Tabelle 8 also ableiten, dass sowohl die Nitril- wie die Isonitrilgruppe als „nichtgewinkelte“ Gruppe zu bezeichnen ist[2]).

Von besonderem Interesse erscheint neben dem eben besprochenen hier der Befund, dass das Moment im Isonitril die gleiche Richtung hat wie im Nitril. Wollte man der in der Chemie üblichen Schreibweise reelle sterische Bedeutung beilegen, so wäre dieser Befund, der durch die genannten optischen Untersuchungen auf ganz anderer Grundlage weitgehend bestätigt wird, in hohem Masse erstaunlich. Man wird auf Grund des genannten Resultats deshalb zu überlegen haben, ob nicht vielmehr Isonitril und Nitril bei gleicher räumlicher Anordnung von N und C relativ zum Molekülrest sich in dem Schalenaufbau unterscheiden. Die bisher bekannten chemischen Erscheinungen, nach denen das instabilere Isonitril beim Erhitzen in das Nitril übergeführt wird[3]), sowie eine Reihe weiterer Tatsachen lassen sich gerade auf dieser Basis auch wesentlich besser verstehen als auf Grund des sterischen Unterschieds. Genauere Untersuchungen, wie weit die letztgenannte Deutung zutreffend ist, werden mit Hilfe von op-

[1]) Siehe hierzu WOLF und FUCHS, loc. cit., S. 248, Tabelle 10a. [2]) Genauer ergibt sich, dass eine Neigung des Moments zum Benzoldurchmesser in keinem Falle grösser als 15° sein kann. [3]) F. KAUFLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1578. 1901. J. U. NEF, Lieb. Ann. **270**, 309. 1892.

tischen[1]) und thermischen Messungen zur Zeit ausgeführt. Hierüber soll später zusammen mit den Ergebnissen von Messungen an anderen Nitrilen, von denen die Phenylendiisonitrile besonders zu nennen sind, von dem einen von uns ausführlich berichtet werden[2]).

Wir danken Herrn Prof. K. L. Wolf für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Ratschläge.

[1]) Man wird hierbei neben optischen Messungen an aromatischen und aliphatischen Nitrilen vor allem auch die Diskussion des unstabilen *CN*-Radikals mit in die Betrachtung ziehen müssen, bei dem ja auf Grund spektroskopischer Daten die Potentialkurven relativ gut bekannt sind. Auch das Verhalten der Blausäure (siehe Dadieu und Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 358. 1931. Strasser und Reichel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1997. 1931) wird in diesem Zusammenhang zu diskutieren sein. [2]) O. Strasser, loc. cit.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
März 1932.

Vergleichende Nitrophenol- und Jodadsorption an vakuumsublimierten $BaCl_2$-Schichten.

Von

J. H. de Boer.

(Experimentell mitbearbeitet von L. A. H. Wolters.)

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 32.)

Eine vergleichende *o*-Nitrophenol-, *p*-Nitrophenol- und Jodadsorption an $BaCl_2$-Oberflächen, somit die Alizarineinwirkung, deuten darauf hin, dass die Jodadsorption maximal zu einer Schichtdicke von einem Atom führt, während *o*-Nitrophenol höchstens 90%, *p*-Nitrophenol 50% der Adsorptionsstellen einnimmt.

§ 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben wir verschiedene Versuche[1]) mitgeteilt, welche zeigten, dass an vakuumsublimierten $BaCl_2$-Schichten die Jodadsorption maximal monomolekular, vielleicht sogar monoatomar erfolgt.

Kürzlich haben wir gesehen[2]), dass *p*-Nitrophenol von vakuumsublimierten Salzschichten ausserordentlich stark adsorbiert wird. Es fragte sich nun, wie diese Adsorption stattfindet und ob vielleicht nicht mit Hilfe des Studiums der Adsorption dieser dipolhaltigen Substanzen auch bei den Fluoridschichten, wo die Alizarinmethode zur Oberflächenbestimmung noch nicht angewendet werden konnte, eine Schlussfolgerung auf die Frage nach dem mehr- oder monomolekularen Charakter der Adsorption von den dipolfreien Substanzen, wie Jod, gemacht werden konnte.

Dem niedrigen Dampfdruck des *p*-Nitrophenols zufolge ist aber die Gleichgewichtseinstellung zu langsam, um in derselben Weise wie bei der Jodadsorption Isothermenbestimmungen zu machen. Wir haben uns deshalb dem flüchtigeren *o*-Nitrophenol zugewandt.

Zuerst wurde durch verschiedene Vorversuche festgestellt, dass auch dieses Mononitrophenol nur reine Adsorption gibt, und dass also

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 457. 1931. **15**, 300. 1932. [2]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 397. 1932.

keine Einwirkung auf die Salzoberflächen unter Entbindung von HCl stattfindet. Die Farbe der adsorbierten Schicht ist hellgelb und wird fast sofort sichtbar, nachdem die Verbindung zwischen den Nitrophenolbehältern und den Gefässen mit den Salzschichten hergestellt ist. Seine Bestimmung erfolgt genau wie bei der *p*-Verbindung jodometrisch.

§ 2. Die *o*-Nitrophenolmengen in salzfreien Gefässen.

Die höheren Dampfdrucke des *o*-Nitrophenols haben neben dem Vorteil einer schnellen Gleichgewichtseinstellung den Nachteil, dass im Volumen der Gefässe eine gewisse, nicht zu vernachlässigende Menge *o*-Nitrophenol anwesend ist. Da uns die Dampfdrucke des *o*-Nitrophenols nicht bekannt sind, haben wir erst mit salzfreien Lampen diese Mengen in Abhängigkeit von der Temperatur des *o*-Nitrophenolbehälters bestimmt.

Die Apparatur ist der, welche wir bei der Jodadsorption benutzen[1]), gleich. Das aus dem Vorratsbehälter — in dem es im Vakuum einsublimiert war — übergeführte *o*-Nitrophenol wurde durch den Bromverbrauch aus einem Bromat-Bromid-Salzsäure-Gemisch bestimmt. Bei diesen Versuchen mit salzfreien Lampen bestimmen wir nun neben den im Dampfraum vorhandenen Mengen eventuell auch die an den Glaswänden adsorbierten Mengen *o*-Nitrophenol. In erster Näherung haben wir nun von diesen letzten Mengen abgesehen und die gefundenen Mengen als Mass für die Dampfdrucke genommen, die also zu hoch sein werden und keinen Absolutwert haben. Nun brauchen wir aber nicht die wirklichen Werte der Dampfdrucke zu kennen, sondern nur die Werte der relativen Dampfdrucke $\frac{p}{p_0}$, die viel weniger von diesem Fehler beeinträchtigt werden. Da wir überdies vor allem die maximalen Mengen *o*-Nitrophenol studieren wollen, die an den Salzoberflächen adsorbiert werden können und nicht etwa den wirklichen Verlauf einer Isotherme selbst, genügen die bei den Versuchen mit salzfreien Lampen bestimmten „Dampfdrucke“ für unseren Zweck.

Vermutlich der Adsorption an der Glasoberfläche wegen waren die bei den verschiedenen Versuchsreihen mit salzfreien Lampen gefundenen Werte einander nicht völlig gleich. Um möglichst wenig von der Adsorption an Glas beeinträchtigt zu werden, haben wir dem

[1]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

Versuch, bei dem die kleinsten Mengen gefunden wurden, den grössten Wert beigelegt und hieraus die „Dampfdrucke“ p berechnet. Tabelle 1 enthält die Versuchsdaten.

Tabelle 1.

Temperatur des o-Nitrophenolbehälters t °C	Totalvolumen der Lampen. Jede Lampe hat 170 cm³	Gefundene Menge o-Nitrophenol μMole	Aus Menge und Volumen berechneter „Dampfdruck“ p_{mm}	$\log p$	$\frac{1}{T}$
0	6 Lampen = 1020 cm³	1·0	0·017	− 1·770	0·00367
12·2	6 „ = 1020 „	2·9	0·048	− 1·319	0·00351
16·0	6 „ = 1020 „	4·0	0·067	− 1·174	0·00346⁵
19·0	4 „ = 680 „	3·2	0·080	− 1·097	0·00343

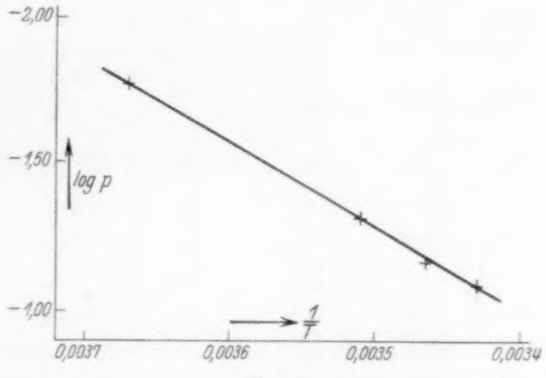


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die Werte von $\log p$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die „Dampfdruckformel“[1]) kann wiedergegeben werden durch:

$$\log p = \frac{-2800}{T} + 8{\cdot}5.$$

§ 3. Die Adsorption an $BaCl_2$-Oberflächen und der Vergleich mit der Jodadsorption.

In derselben Weise werden nun auch die Versuche mit den mit $BaCl_2$-Schichten versehenen Lampen angestellt, und zwar in einer ersten Versuchsreihe mit 24 gleichen, mit gleichen vakuumsublimierten

[1]) Wie schon mehrfach betont wurde, hat diese Formel keine wirkliche Bedeutung als Dampfdruckformel des o-Nitrophenols, sondern dient uns nur dazu, die Mengen o-Nitrophenol, die maximal adsorbiert werden können, zu ermitteln.

$BaCl_2$-Schichten versehenen Lampen. 18 dieser Lampen wurden für die Bestimmung der *o*-Nitrophenoladsorption benutzt; die übrigen 6 für die Jodadsorption. Die Daten der *o*-Nitrophenolbestimmungen finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Die Temperatur t_0 der $BaCl_2$-Oberflächen war 18·3° C; der gesättigte Dampfdruck also 0·077₅ mm. Das Volumen der Lampen war 170 cm³.

Temperatur des *o*-Nitrophenolbehälters t °C	„Dampfdruck" des *o*-Nitrophenols p_{mm}	$\frac{p}{p_0}$	Jodometrisch gefundene *o*-Nitrophenolmenge μMol	Mittelwert der unkorrigierten Werte	Korrektion für nicht an $BaCl_2$ adsorbiertes *o*-Nitrophenol (Dampf + Glasadsorption)	m *o*-Nitrophenol adsorbiert μMol
0	$0·017_5$	$0·22_5$	4·0 3·8 4·0	$3·9_5$	$0·1_5$	3·8
9	$0·037_5$	$0·48_5$	4·2 4·5 4·4	$4·3_5$	$0·3_5$	4·0
12·1	0·048	0·62	$4·8_5$ 5·1 $4·9_5$	$4·9_5$	0·5	$4·4_5$
12·8	0·051	0·66	$5·1_5$ $5·1_5$ 5·0	5·1	0·5	4·6
16·2	0·066	0·85	5·7 5·9 $5·9_5$	$5·8_5$	$0·6_5$	5·2
17·2	$0·070_5$	0·91	6·0 $6·0_5$ 6·4	$6·1_5$	0·7	$5·4_5$

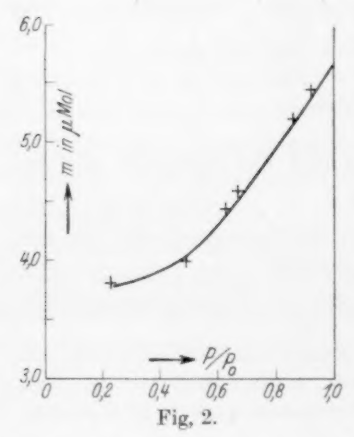


Fig. 2.

Trägt man die m-Werte gegen die Werte von $\frac{p}{p_0}$ auf (Fig. 2), so kann man die maximale *o*-Nitrophenolmenge m_0, die adsorbiert werden kann, bestimmen, indem man die Kurve bis $\frac{p}{p_0} = 1$ extrapoliert. Wir finden dann für den maximalen Wert dieser ersten Versuchsreihe: $m_0 = 5·7$ μMol.

Die Jodadsorption wurde in der üblichen Weise bestimmt. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3 vereinigt. Der

Kürze wegen geben wir hier nur die relativen Druckwerte $\frac{p}{p_0}$ und die gefundenen adsorbierten Jodmengen. Mit Hilfe der früher gefundenen Interpolationsformel für die Jodadsorption an vakuumsublimierten $BaCl_2$-Schichten

$$-\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = m\beta + 0{\cdot}63$$ [1]

werden nun erst für die drei Isothermenpunkte die β-Werte berechnet. Wie man in Tabelle 3 sieht, zeigen sie eine gute Konstanz. Mit Hilfe des Mittelwerts von β wird nun die maximale Jodmenge m_0 berechnet und zu 6·2 μGrammatom gefunden.

Tabelle 3. Temperatur der Salzoberflächen 18·3° C.

Relativer Joddruck $\frac{p}{p_0}$	Gefundene adsorbierte Menge m μgAtom	Mittelwert von m	$-\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	β
0·18	2·6 3·3$_5$	3·0	0·043	— 0·22$_5$
0·56	4·2 4·2	4·2	0·383	— 0·24
0·92^5	5·8 5·5$_5$	5·7	0·714	— 0·23$_5$
			Mittel:	— 0·23

Wir kommen also zum Resultat, dass an einer $BaCl_2$-Oberfläche, die maximal 6·2 μgAtom Jod aufnehmen kann, maximal 5·7 μMol Orthonitrohphenol adsorbiert werden kann, also 92% der Jodatome.

Damit wir bei den weiteren Versuchen aus den gefundenen o-Nitrophenolzahlen leicht die maximale Menge o-Nitrophenol berechnen können, haben wir die m-Werte durch den maximalen Wert m_0 geteilt und die erhaltenen „Besetzungswerte" $\frac{m}{m_0}$ in Fig. 3 gegen die $\frac{p}{p_0}$-Werte aufgetragen. Die $\frac{m}{m_0}$-Werte, welche aus Tabelle 2 und $m_0 = 5{\cdot}7$ berechnet sind, sind mit stehenden Kreuzen angegeben.

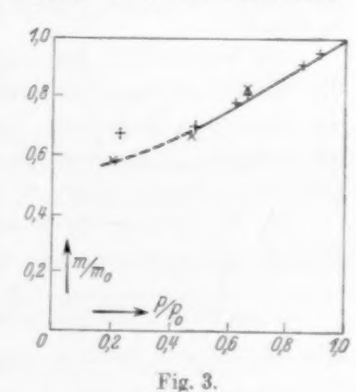


Fig. 3.

[1] J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 457. 1931.

§ 4. Orthonitrophenol, Paranitrophenol und Jod an $BaCl_2$.

Eine zweite Versuchsreihe mit *o*-Nitrophenol ergab die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchsdaten.

Tabelle 4. Die Temperatur t_0 der $BaCl_2$-Oberfläche war 19·6° C; p_0 also 0·087 mm. Das Volumen der Lampen war 170 cm³.

Temp. des *o*-Nitrophenolbehälters t ° C	„Dampfdruck" des *o*-Nitrophenols p_{mm}	$\frac{p}{p_0}$	Gefundene *o*-Nitrophenolmenge μMol	Mittelwert der unkorrigierten *o*-Nitrophenolzahlen	Korrektion	Adsorbiertes *o*-Nitrophenol m μMol
0	0·017$_5$	0·20	3·0$_5$ 3·0 3·2	3·1	0·1$_5$	2·9$_5$
9·9	0·041	0·47	3·9 3·7	3·8	0·4	3·4
14·7	0·057$_5$	0·66	4·8 4·8	4·8	0·6	4·2

Mit Hilfe der Kurve von Fig. 3 kann man nun aus den gefundenen m-Werten m_0 berechnen. Dabei gibt der erste Punkt einen abweichenden Wert; vielleicht liegt der erste Punkt von der ersten Versuchsreihe zu hoch. Die zwei anderen Punkte geben für m_0: 5·0 bzw. 5·2$_5$, also im Mittel 5·1 μMol.

Berechnet man aus diesem m_0-Wert und den m-Werten von Tabelle 4 wieder die „Besetzungswerte" $\frac{m}{m_0}$, so findet man Zahlen, die genügend an die Kurve von Fig. 3 anschliessen (liegende Kreuze in Fig. 3)[1]).

Die zugehörigen Bestimmungen der Jodadsorption ergaben für β die Werte −0·26$_5$, −0·27 und −0·23$_5$, im Mittel −0·25$_5$, und daraus die maximale Jodmenge, welche hier adsorbiert werden kann, zu 5·6 μgAtom. Demgegenüber entsprechen die maximal 5·1 μMole Orthonitrophenol wieder 91% des maximalen Jodwertes.

Da die Gleichgewichtseinstellung bei *p*-Nitrophenol, des geringen Dampfdruckes wegen, langsam erfolgt, haben wir die Adsorption nur

[1]) Mit Hinsicht auf die später bei CaF_2 bestimmte Kurve ist es wahrscheinlich, dass der erste Punkt der zweiten Versuchsreihe den wirklichen $\frac{m}{m_0}$-Wert bei $\frac{p}{p_0} = 0·20$ besser wiedergibt, als es der erste Punkt der ersten Versuchsreihe tut. Deshalb ist auch in Fig. 3 die Kurve punktiert nach dem liegenden Kreuz gezeichnet.

bei zwei Drucken bestimmt, und zwar bei einer Temperatur der Salzoberflächen von 20·1°. Zuerst wurden bei einer Temperatur des Paranitrophenolbehälters von 15° C, nach einer Gleichgewichtseinstellung von 72 Stunden, 3 Lampen titriert, dann wurden nach abermals 48 Stunden wieder 2 Lampen titriert. Bei einer Paranitrophenoltemperatur von 0° C wurden nach 120 Stunden noch 2 Lampen titriert. Die Resultate sind in Tabelle 5 vereinigt.

Tabelle 5.

Temperatur des *p*-Nitrophenolbehälters °C	Wartezeit bevor titriert wurde	Gefundenes Paranitrophenol μMole		Mittelwerte μMole
15	72 Stunden	2·5 2·2 2·5	2·4	2·3
15	120 „	2·2 2·2	2·2	
0	120 „	1·5 1·7		1·6

Da die Dampfdrucke des Paranitrophenols sehr klein sind, braucht dafür keine Korrektion angebracht zu werden, und geben die Zahlen von Tabelle 5 direkt die adsorbierten Mengen an. Eine Vergleichung mit den Werten von Tabelle 4 gibt das auffallende Resultat, dass die adsorbierten Paranitrophenolmengen etwa halb so gross sind als die Orthonitrophenolmengen.

Extrapoliert man die *p*-Nitrophenolwerte, etwa mit Hilfe der Fig. 3, so findet man als Maximalwert 2·8 μMol, genau die Hälfte der maximalen Jodmenge in μgAtome.

§ 5. Alizarin, Jod und Orthonitrophenol an $BaCl_2$.

In einer dritten Versuchsreihe haben wir endlich die Orthonitrophenoladsorption direkt mit der Oberflächenbestimmung mittels der Alizarineinwirkung verbunden, wobei zur gleichen Zeit auch wieder die Jodadsorption untersucht wurde.

Es wurden 11 gleiche, mit $BaCl_2$ versehene Lampen hergestellt. 3 dienten zum Alizarinversuch, 4 zur Jodadsorption und 4 zur Orthonitrophenoladsorption.

Da die Glassorte der Lampen (Bleiglas) möglicherweise beim Alizarinversuch etwas andere Alizarinmengen binden könnte, als bei den früher beschriebenen Versuchen, haben wir hier wieder an

3 Lampen ohne Salz diese Glaswerte bestimmt. Die Alizarineinwirkung haben wir während 2 Stunden bei 275° C stattfinden lassen. Die Versuchsresultate findet man in Tabelle 6.

Tabelle 6.

Lampe	Glasteil von $BaCl_2$ bedeckt in cm²	Glasteil von $BaCl_2$ unbedeckt in cm²	mg Alizarin gefunden	μg Alizarin per cm² Glas		Korrektion für unbedeckten Teil mg Alizarin	Alizarin an $BaCl_2$ gebunden mg	Alizarin an $BaCl_2$ gebunden μMol	
1	—	183	0·085	0·46$_5$	0·42$_5$				
2	—	183	0·073	0·40					
3	—	183	0·074	0·40$_5$					
4	81	102	0·668	—		0·043	0·625	2·60	2·4$_5$
5	81	102	0·580	—		0·043	0·537	2·23	
6	81	102	0·645	—		0·043	0·602	2·51	

Die 4 Lampen, die für die Jodadsorption bestimmt waren, wurden bei einem gleichen relativen Joddruck $\frac{p}{p_0} = 0·73$ abgeschmolzen und titriert. Aus dem gefundenen Mittelwert 8·0$_5$ μgAtom berechnet sich für den maximalen Jodwert $m_0 = 9·8_5$ μgAtom.

Die 4 Orthonitrophenollampen wurden ebenfalls unter gleichen Umständen titriert. Die Temperatur der *o*-Nitrophenolbehälter war 16° C, der „Dampfdruck" also 0·06$_5$ mm; die Temperatur der $BaCl_2$-Oberflächen war 19·5° C, der „gesättigte Dampfdruck" also 0·086 mm. Der relative Dampfdruck war also 0·75 und der gefundene Mittelwert des adsorbierten *o*-Nitrophenols 7·3 μMol. Aus der Kurve von Fig. 3 geht hervor, dass bei $\frac{p}{p_0} = 0·75$ der $\frac{m}{m_0}$-Wert 0·82 ist; mit $m = 7·3$ μMol wird also für $m_0 = 8·9$ μMol gefunden.

§ 6. Besprechung der Resultate.

Betrachten wir erst die Vergleichung der Alizarin- und Jodwerte aus § 5. Die $BaCl_2$-Oberflächen verbrauchten da 2·4$_5$ μMol Alizarin; da jedes Alizarinmolekül zwei Chlorionen der Oberfläche ersetzt[1]), hat die $BaCl_2$-Oberfläche in diesem Versuch 4·9 μgIon Chlorionen gehabt. Ganz in Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten finden wir nun auch hier wieder, dass bei Zimmertemperatur maximal $\frac{9·8_5}{4·9} = 2·01$, also 2 Jodatome je Chlorion adsorbiert werden können.

[1]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 281. 1932.

Wir können also nach dieser Bestätigung annehmen, dass bei Zimmertemperatur zufällig alle Adsorptionsstellen von den Jodmolekülen eingenommen sind. Nun haben wir früher erwähnt, dass die Adsorption in diesem Falle zu einer monomolekularen Schicht führt, wenn wirklich auf jedes Chlorion ein Jodmolekül (2 Atome) adsorbiert wird, dass es aber auch möglich ist, dass die Jodmoleküle liegend adsorbiert werden, indem 1 Jodatom des Moleküls auf und das andere Jodatom zwischen den Chlorionen gelagert wird. In diesem Falle würde man doppelt so viel „Adsorptionsstellen" haben als es Chlorionen in der Oberfläche gibt[1]).

Dieser letzte Schluss gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man nun die Orthonitrophenoladsorption betrachtet. Die Endresultate der oben besprochenen drei Versuchsreihen, wobei *o*-Nitrophenol und Jod verglichen wurden, sind in Tabelle 7 nochmals vereinigt.

Tabelle 7.

Versuch von §	Maximale adsorbierte Jodmenge μgAtom	Maximale adsorbierte *o*-Nitrophenolmenge μMol	μMol *o*-Nitrophenol / μgAtom Jod in %
3	6·2	5·7	92
4	5·6	5·1	91
5	$9{\cdot}8_5$	8·9	90

Ungefähr 90 % der Adsorptionsstellen werden also vom *o*-Nitrophenol besetzt. Dieses Resultat wird durch die etwas willkürlichen „Dampfdrucke", die wir gebraucht haben, nicht beeinträchtigt. Auch wenn andere „Dampfdrucke" gebraucht werden, kommt man zum gleichen Resultat, da es sich ja nur um eine kleine Extrapolation handelt, um den maximalen Wert der Adsorption zu finden. Wenn nur soviel Adsorptionsstellen vorhanden wären, als es Chlorionen gibt, so würde man mit der Jodadsorption als monomolekulare noch auskommen, für *o*-Nitrophenol aber müsste man dann die Bildung einer zweiten adsorbierten Schicht annehmen. Diese Annahme wollen wir

[1]) Immerhin muss noch der Möglichkeit Rechnung getragen werden, dass bei der Alizarineinwirkung die Alizarinmoleküle mit zwei Chlorionen reagieren, dabei aber dann ihrer Grösse wegen noch zwei andere verdecken. Wenn dieses Bild, worauf auch schon früher (siehe J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 305. 1932) hingewiesen wurde, der Wirklichkeit entspricht, brauchen noch keine Adsorptionsstellen zwischen den Chlorionen angenommen zu werden. Es würden dann maximal gerade alle Chlorionen von Jodatomen bedeckt werden können usw.

aber lieber vermeiden und vielmehr annehmen, dass auch die zwischen den Chlorionen und zur gleichen Zeit nicht senkrecht über den Bariumionen[1]) gelegenen Stellen auch Adsorptionsstellen sind. Während man, wie wir früher mehrmals betont haben (was aber hier nicht erfüllt ist), für dipolfreie Moleküle, wie Jod, noch Adsorption in mehrmolekularen Schichten erwarten kann, so glauben wir doch annehmen zu müssen, dass für Moleküle, die wie *o*-Nitrophenol einseitig Dipolgruppen tragen, wie auch schon früher erwähnt wurde[2]), höchstens eine monoatomare Schicht ausgebildet wird.

Betrachten wir zuletzt die Paranitrophenoladsorption. Es wurden maximal halb soviel *p*-Nitrophenolmoleküle adsorbiert als Jodatome; maximal wird also nur die Hälfte der Adsorptionsstellen von *p*-Nitrophenol besetzt, während *o*-Nitrophenol 90% der Adsorptionsstellen besetzen kann. Dieses anormale Verhalten des *p*-Nitrophenols kann nicht einer zu geringen Anziehung durch die Ionenfelder der Oberfläche zugeschrieben werden. Wir haben ja früher gesehen, dass die Adsorption des *p*-Nitrophenols gerade sehr stark ist. Bei der Adsorption der Nitrophenole werden nicht die ganzen Dipolmomente der Moleküle, sondern vielmehr in erster Annäherung die Teilmomente der Hydroxylgruppen massgebend sein. Nun sind die elektrischen Momente der Hydroxylgruppe und der Nitrogruppe in bezug auf den Benzolkern entgegengesetzt gerichtet. Deshalb setzen sich die beiden Teilmomente (zusammen natürlich mit dem entgegengesetzt induzierten Moment in dem Benzolkern selbst) beim *p*-Nitrophenol zum grossen Totalmoment $5{\cdot}05 \cdot 10^{-24}$ [3]), beim *o*-Nitrophenol zum kleineren Wert $3{\cdot}10 \cdot 10^{-24}$ [2]) zusammen. Beim *o*-Nitrophenol wird das Teilmoment der Nitrogruppe die adsorptive Bindung der Hydroxylgruppe einigermassen gegenwirken, beim *p*-Nitrophenol verstärkt die Nitrogruppe eventuell die Anziehung.

Bei grösser werdender Besetzung aber, wobei der gegenseitige Abstand der gleichgerichteten Nitrophenolmoleküle kleiner wird, werden sich die *p*-Nitrophenolmoleküle viel stärker abstossen als die *o*-Nitrophenolmoleküle. Bei diesen letzten Molekülen macht das entgegengesetzte Teilmoment der Nitrogruppe eine sogar ziemlich dichte zweidimensionale Packung möglich. Hierdurch wird es möglich sein, dass bei *p*-Nitrophenol nur die Hälfte, bei *o*-Nitrophenol 90% der Adsorptionsstellen besetzt werden können.

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 153. 1931. **14**, 162. 1931. [2]) J. H. de Boer, Physica **8**, 149. 1928. [3]) J. M. Williams u. J. M. Fogelberg, J. Am. chem. Soc. **52**, 1356. 1930.

Zusammenfassung.

1. Die maximale *o*-Nitrophenolmenge, die adsorbiert werden kann, beträgt 90 % der maximalen Menge Jodatome.

2. Es können nur halb soviele *p*-Nitrophenolmoleküle adsorbiert werden als Jodatome.

3. Das früher gefundene Resultat, dass zweimal soviel Jodmoleküle adsorbiert als Alizarinmoleküle gebunden werden können, wird bestätigt.

4. Da jedes Alizarinmolekül zwei Chlorionen der Oberfläche wegnimmt, kann man schliessen, dass die Jodadsorption hier monomolekular erfolgt.

5. Um die Annahme einer bimolekularen Schicht für die Orthonitrophenoladsorption zu vermeiden, wird gefolgert, dass es zweimal soviel Adsorptionsstellen gibt als durch Alizarin ersetzbare Chlorionen.

6. Bei der maximalen Adsorption werden dann von Jod gerade alle Adsorptionsstellen bedeckt, von *o*-Nitrophenol 90 % und von *p*-Nitrophenol 50 %.

7. Dass *p*-Nitrophenol bei einer sehr starken Adsorption doch nicht mehr als die Hälfte der Adsorptionsstellen einnehmen kann, ist aus der grossen gegenseitigen Abstossung der gleichgerichteten Hydroxyl- und Nitroteildipolmomente erklärlich.

Eindhoven, den 11. November 1931.

Die Rutilmodifikation des Germaniumdioxyds.

Von

V. M. Goldschmidt.

(Eingegangen am 10. 3. 32.)

An einem Präparat des „unlöslichen" Germaniumdioxyds, welches Herr Prof. ROBERT SCHWARZ, Frankfurt, dargestellt hatte, wurde die Kristallstruktur bestimmt; es handelt sich um die Kristallstruktur des Rutiltypus: $a = 4{\cdot}390 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 2{\cdot}895 \pm 0{\cdot}004$ Å, $c:a = 0{\cdot}651$, $u = 0{\cdot}3$, berechnete Dichte 6·27.

Untersuchungen über die Kristallstruktur von Verbindungen des vierwertigen Germaniums hatten ergeben, dass im allgemeinen eine sehr nahe kristallchemische Analogie zwischen den Verbindungen des Germaniums und des Siliciums besteht. Die Ähnlichkeit der Radien von vierwertig positivem Germanium (0·44 Å) und Silicium (0·39 Å), sowie die Ähnlichkeit der Polarisationseigenschaften beider Arten von Partikeln (die in der Ähnlichkeit der Ionisierungsspannungen zum Ausdruck kommt) hat zur Folge, dass man zu allen Typen kristallisierter Siliciumverbindungen analog gebaute Germaniumverbindungen herstellen kann[1]). Bei gleichem Bau der Silicium- und Germaniumverbindungen zeigen die Germaniumverbindungen etwas grössere Gitterdimensionen, entsprechend dem etwas grösseren Radius des vierwertig positiven Germaniums.

Folgende Stoffpaare mögen als Beispiele dienen:

	a	α
Zn_2SiO_4	8·63 Å	107° 45′
Zn_2GeO_4	8·74 Å	107° 45′

	a	c
$BaTiSi_3O_9$	6·60 Å	9·71 Å
$BaTiGe_3O_9$	6·72 Å	9·70 Å

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Über die kristallchemischen Beziehungen zwischen Gallium und Aluminium, Germanium und Silicium (Norsk geol. Tidsskr. **12**, 247. 1931). Zur Kristallchemie des Germaniums (Nachr. Götting. Ges. **1931**, 184. Über das kristallochemische und geochemische Verhalten des Germaniums (Naturw. 14, 295. 1926).

Auch für die Dioxyde beider Elemente ist dieselbe Beziehung bekannt:

	a	*c*
SiO_2 (tief-Quarz) . .	4·89 Å	5·38 Å
GeO_2	4·98 Å	5·64 Å

und zwar gilt dies für die gewöhnliche, wasserlösliche Modifikation des Germaniumdioxyds [1]).

Der Unterschied der Radien von vierwertig positivem Silicium und Germanium hat aber, so gering er ist, zur Folge, dass einige Germaniumverbindungen nicht mit den chemisch entsprechenden Siliciumverbindungen isomorph sind, sondern mit den Verbindungen von Titan oder Zinn.

Man kennt auch bereits ein Beispiel einer Germaniumverbindung, welche zwei Modifikationen aufweist, von welchen die eine mit der entsprechenden Siliciumverbindung isomorph ist, die andere mit der Titanverbindung, nämlich Mg_2GeO_4, dessen Hochtemperaturmodifikation mit Mg_2SiO_4 isomorph ist, während die Tieftemperaturmodifikation den spinellartigen Bau des Mg_2TiO_4 aufweist. Hierüber wird eine Publikation vom Verfasser und H. Hauptmann die näheren Daten mitteilen [2]).

Über das Auftreten verschiedener Kristallarten von Germaniumdioxyd liegt eine Reihe von Beobachtungen vor, besonders über eine Modifikation, welche in Wasser fast unlöslich ist, im Gegensatz zu dem gewöhnlichen löslichen Germaniumdioxyd [3]).

Auch über die Kristallstruktur dieser unlöslichen Modifikation gibt es bereits einige Angaben. R. W. G. Wyckoff (bei J. H. Müller, loc. cit.) teilt mit, dass die wasserunlösliche Form eine andere Struktur besitzt als die wasserlösliche Kristallart. A. E. van Arkel [4]) erwähnt eine Kristallart des Germaniumdioxyds mit dem Bau des Rutils, wahrscheinlich bezieht sich seine Angabe auf die wasserunlösliche

[1]) W. H. Zachariasen, Die Kristallstruktur der wasserlöslichen Modifikation des Germaniumdioxyds (Z. Krist. **67**, 226. 1928). [2]) Siehe auch Nachr. Götting. Ges. **1931**, 184. [3]) J. H. Müller und R. H. Blank, The allotropy of germanium dioxide (J. Am. chem. Soc. **46**, 2358. 1924). J. H. Müller, Further Studies on the allotropy of Germanic Oxide (Pr. Am. phil. Soc. **65**, 193. 1926). [4]) A. E. van Arkel, Kristalstructuur van Magnesiumfluoride en andere Verbindingen van hetzelfde Kristaltype (Physica **5**, 162. 1925).

Kristallart. In neuerer Zeit haben R. SCHWARZ und E. HUF[1]) bei ihren sehr eingehenden Untersuchungen über die Bildungsbedingungen und Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen des Germaniumdioxyds ebenfalls gezeigt, dass die wasserlösliche und die wasserunlösliche Modifikation ganz verschiedene DEBYE-SCHERRER-Diagramme liefern, also verschiedenen Kristallbau aufweisen müssen.

Vom kristallchemischen Standpunkt erschien es besonders wichtig, die Struktur der verschiedenen Kristallarten des Germaniumdioxyds kennenzulernen. Nachdem festgestellt war, dass die Germanate teils mit Silicaten, teils mit Titanaten isomorph sind, interessiert die Frage, ob schon bei der Polymorphie des reinen Germaniumdioxyds neben solchen Strukturarten, welche dem Siliciumdioxyd entsprechen, auch Strukturen vom Typus der Kristallarten des Titandioxyds gebildet werden können, dass also um eine Germaniumpartikel nicht nur vier, sondern auch sechs Sauerstoffpartikeln angeordnet werden können.

Herr Prof. ROBERT SCHWARZ hatte die grosse Freundlichkeit, mir eine Probe des von ihm dargestellten wasserunlöslichen Germaniumdioxyds zur Verfügung zu stellen. Das Präparat, im Gewicht von 0·033 g, war durch langsames Abdampfen einer wässerigen Lösung von 2·1 g Germaniumdioxyd und 6stündiges Erhitzen auf 380° C dargestellt und durch Auswaschen von der wasserlöslichen Kristallart getrennt worden.

Eine röntgenspektrographische Analyse im hiesigen Institut ergab die Abwesenheit anderer Schwermetalle als Germanium im Präparat. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ergaben ein Bild, das völlig mit dem von R. SCHWARZ und E. HUF (loc. cit.) abgebildeten Diagramm übereinstimmt. Es wurden Aufnahmen des reinen und des mit Silber als Eichsubstanz gemischten Stoffes im hiesigen Institut hergestellt.

Die Kristallstruktur entspricht dem Rutiltypus. Es wurde nicht eine einzige Linie beobachtet, die nicht hiermit übereinstimmt. Speziell wurde bemerkt, dass keine Linien des gewöhnlichen Germaniumdioxyds auftreten.

Die Tabelle bringt die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung. Die Intensitäten entsprechen dem Rutiltypus, wie man aus dem Vergleich mit den Intensitäten entsprechender Linien von TiO_2 (Rutilmodifikation) und SnO_2 erkennt. Eine genaue Berechnung der

[1]) ROBERT SCHWARZ und ERNST HUF, Beiträge zur Chemie des Germaniums, VIII. Mitteilung: Über das Germaniumdioxyd (Z. anorg. Ch. **203**, 188. 1931).

Intensitäten lässt sich nicht durchführen, mangels einer F-Kurve für vierwertig positives Germanium.

Film 1443/330, GeO_2, Stäbchendicke 0·8 mm, Strahlung CuK_α (Nickelfolie, 23 kV, 21 mA, 3 Stunden), mit Korrektionsdaten aus Film 1452/339 ($GeO_2 + Ag$).

$2d$	2ϑ korr. aus 1452/339		ϑ korr.		$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	$h\,k\,l$	Vergleich der Intensitäten verschiedener Dioxyde des Rutil-Typus		
mm	Grad	Min.	Grad	Min.				TiO_2	GeO_2	SnO_2
30·1	28	36	14	18	0·0610	0·0614	1 1 0	10	10	7
38·9	37	24	18	42	0·1028	0·1032	1 0 1	6	6	8
42·45	41	0	20	30	0·1227	0·1229	2 0 0	3	3	3
44·4	—	—	21	27	0·1337	0·1339	1 1 1	4	2	1
47·7	—	—	23	5	0·1537	0·1536	2 1 0	2	1—2	0·5
58·3	56	44	28	22	0·2258	0·2261	2 1 1	10	10	10
60·9	59	21	29	41	0·2452	0·2458	2 2 0	7	7	6
66·7	—	—	32	35	0·2900	0·2898	0 0 2	2	3	5
68·9	67	22	34	41	0·3076	0·3072	3 1 0	3	6	7
74·0	—	—	36	14	0·3494	0·3489	3 0 1	8	8	7
74·3	—	—	36	23	0·3519	0·3512	1 1 2	3	4	8
77·8	—	—	38	7	0·3810	0·3796	3 1 1	0·5	0·5	—
81·5	—	—	39	58	0·4126	0·4127	2 0 2	2	4	4
88·3	86	41	43	21	0·4712	0·4718	3 2 1	5	7	7
90·6	88	59	44	30	0·4913	0·4915	4 0 0	5	5	5
94·2	—	—	46	17	0·5224	0·5222	4 1 0	—	0·2	—
95·7	—	—	47	2	0·5355	0·5355	2 2 2	5	6	6
97·7	—	—	48	1	0·5526	0·5530	3 3 0	5	6	4
102·8	101	8	50	34	0·5965	0·5947	4 1 1	5	} 9	8
—	—	—	—	—	—	0·5970	3 1 2	6		8
104·9	—	—	51	37	0·6145	0·6144	4 2 0	4	6	3
113·3	—	—	55	49	0·6843	0·6828	1 0 3	2	4	2
—	—	—	—	—	—	0·6869	4 2 1	—	—	—
125·8	—	—	62	4	0·7806	0·7813	4 0 2	3	6	8
128·35	126	41	63	21	0·7988	0·7987	5 1 0	3	6	6
129·4	127	35	63	49	0·8051	0·8057	2 1 3	3	7	8
134·7	—	—	66	31	0·8412	0·8405	5 0 1, 4 3 1	} 5	9	6
—	—	—	—	—	—	0·8428	3 3 2			
145·6	—	—	72	4	0·9052	0·9042	4 2 2		7	6

$\sin^2\vartheta = (h^2 + k^2) \cdot 0{\cdot}03072 + l^2 \cdot 0{\cdot}07245$. $a = 4{\cdot}390 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 2{\cdot}859 \pm 0{\cdot}004$ Å, $c:a = 0{\cdot}6513$. Berechnete Dichte 6·27[1]).

Man kann den Parameter u der Sauerstoffpartikeln annähernd aus dem Vergleich der Intensitäten der Reflexe von (1 1 1) und (2 1 0) ermitteln, da hierbei die Germaniumpartikeln nicht beteiligt sind.

[1]) In befriedigender Übereinstimmung mit dieser röntgenographischen Dichte gibt H. J. Müller (loc. cit. 1926) als Dichte des unlöslichen GeO_2 die Zahl 6·003 an; bei pulverförmigen Substanzen pflegt die experimentell gefundene Dichte stets merklich tiefer zu liegen, als der aus den Gitterkonstanten berechnete richtige Wert.

Man gelangt hierbei zu einem Parameter, der etwa bei 0·32 liegt. Diese Zahl erscheint etwas hoch; sofern alle sechs benachbarten Sauerstoffpartikeln einen gleichen Abstand von dem Germanium aufweisen, sollte man einen Parameter von 0·303 erwarten.

Vergleicht man die Gitterkonstanten der Dioxyde vom Rutiltypus[1]), geordnet nach den Radien der vierwertig positiven Ionen, so erkennt man, dass in bezug auf Gitterdimensionen und Ionenradien eine besonders nahe Übereinstimmung zwischen dieser Kristallart des Germaniumdioxyds und dem Mangandioxyd herrscht. Der Ersatz von vierwertig positivem Mangan durch Germanium bewirkt praktisch keine Änderung der Gitterdimensionen, offenbar weil ein engeres Zusammenrücken der Sauerstoffpartikeln in der Sechserkoordination um ein vierwertiges Element nicht möglich ist.

	a	*c*	Radius des Kations
SnO_2	4·75 Å	3·19 Å	0·74 Å
TiO_2	4·58	2·95	0·64
VO_2	4·54	2·88	0·61
MnO_2	4·41	2·88	0·52
GeO_2	4·39	2·86	0·44

Auffällig ist die hohe Dichte des rutilartigen Germaniumdioxyds 6·27, verglichen mit 4·28 als röntgenographisch bestimmte Dichte des quarzartigen Germaniumdioxyds. Der Dichteunterschied ist von der gleichen Grössenordnung wie zwischen Diamant und Graphit. Bemerkenswert ist es, dass diese dichte Modifikation des Germaniumdioxyds sich nur sehr langsam und mit meistens geringer Ausbeute aus der Modifikation mit niederer Koordinationszahl bildet.

Herrn Prof. Dr. Robert Schwarz danke ich herzlich für das kristallchemisch so interessante Präparat, ebenso danke ich Herrn Dr. H. Hauptmann und Herrn H. Albrecht bestens für die Herstellung der Röntgenaufnahmen.

[1]) Die Gitterdimensionen der Dioxyde SnO_2, TiO_2, VO_2, MnO_2 nach den Messungen von W. H. Zachariasen, mitgeteilt in Geochemische Verteilungsgesetze VIII (Norske Vid. Akad. Skr. Oslo **1926**, Nr. 8).

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.
7. März 1932.

Absorptionsmessungen im kurzwelligen Ultraviolett.

I. Carbonsäuren, Amine und Aminosäuren.

Von

H. Ley und **B. Arends.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 32.)

I. Die selektive Absorption der gesättigten Carbonsäuren befindet sich in der Gegend von 204 bis 207 mμ. Die Messungen machen noch ein kurzwelligeres Band wahrscheinlich. Salzbildung verändert die Absorptionskurve wesentlich. In der Reihe der zweibasischen Säuren kommt der Oxalsäure eine Ausnahmestellung zu. Auch Derivaten der Carbonsäuren, wie Säurechloriden und Anhydriden, ist die Bande eigentümlich, die der Carbonylgruppe zugeordnet wird. In der Kohlensäure liegt die Eigenschwingung unterhalb 180 mμ. — II. Ammoniak besitzt in Hexan ein Band bei 192 mμ, das ungefähr mit dem Schwerpunkt der Gasbanden übereinstimmt. Die Absorption ist mit dem Medium stark verschieblich; Alkyle bewirken wahrscheinlich in erster Linie Bandenverbreiterung; es wird auch der optische Einfluss der Salzbildung bei Aminen diskutiert. — III. Bei den aliphatischen Ampholyten $NH_2.R_1.COOH$ (bzw. $R_2N.R_1.COOH$) ist in Absorption der Einfluss der CO- und NH_2- (bzw. NR_2-) Gruppen feststellbar. Die Absorption der Ampholyte sowie der optische Einfluss der Salzbildung ist mit der Dipolnatur der Aminosäuren qualitativ in Übereinstimmung. Die Absorption einiger fester Aminosäuren wird gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, Absorptionsmessungen an Carbonsäuren und Derivaten jenseits des Quarzultravioletts durchzuführen. Insbesondere stellt sie einen Beitrag zur Spektroskopie der Aminosäuren dar, über die schon eine Reihe von Untersuchungen vorliegt[1]). Die Mehrzahl dieser Messungen erstreckt sich bis zum mittleren Ultraviolett, bis etwa 220 mμ. Eine Deutung dieser Spektren auf allgemeiner Grundlage wird kaum versucht. Die hier mitzuteilenden Messungen dringen zum Teil in das Gebiet des anfänglichen SCHUMANN-Ultravioletts vor; gerade hier sind die den einzelnen Chromophoren zukommenden Eigenschwingungen zu erwarten, und es war anzunehmen, dass sich konstitutive Änderungen im Molekül der Säuren hier besonders deutlich zeigen würden.

Die Messungen beschäftigen sich mit vorwiegend einfachen Vertretern der Aminosäuren, die keine aromatischen Kerne enthalten.

[1]) Literatur siehe in Teil III.

Dagegen ist ein Repräsentant schwefelhaltiger Ampholyte, das Cystin, untersucht.

Legt man als Formel einer einfachen Aminosäure $NH_2 . R' . COOH$ bzw. $R_2N . R' . COOH$ zugrunde, in der R und R' Kohlenwasserstoffreste bedeuten, so enthält das Molekül zwei Gruppen mit charakteristischen, im erreichbaren Ultraviolett liegenden Eigenfrequenzen: die Carboxyl- (bzw. Carbonyl-) und die Aminogruppe. Die Eigenfrequenzen der gesättigten Alkyle liegen wahrscheinlich weit unterhalb 180 mμ.

Es soll zunächst das absorptiometrische Verhalten der beiden ersten Gruppen erörtert und diese Befunde für die Deutung der Spektren der Aminosäuren verwertet werden.

I.

a) Über die Absorption der Carboxylgruppe ist vor einiger Zeit vorläufig berichtet worden[1]). Danach besitzt Essigsäure in wässeriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 203$ bis 204 mμ. Die Resultate unserer Messungen sind im Auszug in Tabelle 1 enthalten. Ein zweites kurzwelliges Band, das nach Analogien (vgl. S. 189) zu erwarten ist, konnte noch nicht gefasst werden; es geht in der Absorption des Wassers unter.

Tabelle 1[2]). Essigsäure in Wasser (V).
$c = 0{\cdot}20$ und $0{\cdot}04$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ		
1·387	2165		
1·479	2148		
1·514	2120	1945	1897
1·543	2095	1962	1895
1·568	2085	1970	1885
1·590	2070	2000	1870
1·655			1860
1·699			1845

Tabelle 2. Essigsäure, homogen (V).
$c = 14{\cdot}475$ mol., $d = 16\ \mu$.

log ε	λ		
1·445	2205		
1·553	2162	1875	1870
1·613	2115	1965	1843
1·634	2075	1978	1838
1·652	2060	2000	1857
1·668			1835
1·714			1830

[1]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) 4, 234. 1929. [2]) Hier und in den folgenden Tabellen bedeutet (V) Messungen am Vakuum-, (Q) Messungen am Quarzspektrographen; letztere werden nur im kurzen Auszug gebracht, um den Anschluss an die Messungen im kurzwelligen Gebiet herzustellen. Die Vakuummessungen, die häufig mit grossen Schwierigkeiten durchgeführt wurden, sind wesentlich zahlreicher als in den Tabellen angegeben, wo meist auch solche Gebiete berücksichtigt sind, die in den Kurven nicht wiedergegeben wurden.

Nicht wesentlich verschieden liegt das Band der homogenen Essigsäure, für die wir die Molarextinktionen der Tabelle 2 beobachteten. Das Maximum befindet sich ebenfalls bei 204 mμ, das Band weist aber eine merkliche Verbreiterung auf gegenüber der in Wasser gelösten Säure. Auch in alkoholischer Lösung (siehe Tabelle 3) tritt

Tabelle 3. Essigsäure in Alkohol (V).
$c = 2\cdot54$ mol., $d = 100\ \mu$.

log ε	λ	
1·486	2200	1880
1·552	2172	1902
1·628	2140	1935
1·676	2108	1980

Tabelle 4. Essigsäure in Hexan (V).
$c = 1\cdot518$ mol., $d = 100\ \mu$.

log ε	λ		
1·497	2187		
1·598	2120		
1·710	2100	1875	1870
1·774	2055	1882	1865
1·852			1860

nach unseren Messungen das Maximum bei nicht wesentlich verschiedener Wellenlänge auf, das Band scheint ebenfalls stark verbreitert; doch ist zu berücksichtigen, dass sich seine Lage wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels nicht exakt festlegen lässt.

Der Lösungsmitteleinfluss auf die Absorption der Carboxylgruppe tritt nach den bisherigen Untersuchungen sowie auch den vorliegenden noch nicht deutlich hervor. Nach einer früheren Messung[1]), die sich lediglich mit dem ansteigenden Ast der Kurven beschäftigte, absorbiert die alkoholische Lösung am stärksten, die Kurven für Hexan und Wasser überschneiden sich. Die neuen, mit Hilfe des Vakuumspektrographen durchgeführten Messungen ergaben das eigenartige Resultat, dass das Band der Hexanlösung (siehe Tabelle 4) bei bedeutend kürzeren Wellen liegt, als das der wässerigen Lösung. Bei den grossen experimentellen Schwierigkeiten bedarf das Resultat noch einer Nachprüfung. Sicher ist — das geht schon aus den früheren Messungen hervor —, dass der Lösungsmitteleinfluss bei der Essigsäure ein anderer als beim Aceton ist, wo mit steigendem Dipolcharakter des Mediums die Absorption zunehmend nach kurzen Wellen verschoben wird[2]). Dieses Verhalten dürfte darin bedingt sein, dass die Carbonsäuren sich in den verschiedenen Medien nicht in vergleichbaren Zuständen befinden (Essigsäure in Hexan bimolar, in Wasser

[1]) H. Ley und H. Hünecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 510. 1926.

[2]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

unimolar), ferner durch den komplizierten Bau des Carbonsäuremoleküls mit zwei polaren Gruppen [*CO* und *OH*[1])].

Scheinbar einfacher liegen die Verhältnisse bei den Carbonsäureestern; wenigstens deuten Messungen am aufsteigenden Ast der Absorptionskurven des Methyl- und Äthylacetats darauf hin, dass der Lösungsmitteleffekt analog wie bei den Ketonen ist. Es ist allerdings notwendig, diese Messungen bis zum Maximum der Kurven auszudehnen.

Durch Esterbildung bleibt der Charakter der Absorptionskurven der Carbonsäuren völlig erhalten. Es findet im wesentlichen eine Verschiebung nach langen Wellen hin statt, die neben einer Verbreiterung

Tabelle 5. Essigsäureäthylester in Wasser (*V*).
$c = 0{\cdot}2104$ bis $0{\cdot}0421$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
1·36	2227	1·68	2113	1·83	1905	2·05	1875
1·52	2187	1·72	2080	1·88	1897	2·22	1860
1·66	2130	1·77	2057 1920	1·94	1885	2·38	1852

des Bandes besonders bei den homogenen Estern hervortritt. Für $CH_3.COO.CH_3$ (homogen) ist $\lambda_{max} = 208{\cdot}5$ mμ, $\log \varepsilon = 1{\cdot}77$; für $CH_3.COO.C_2H_5$ (homogen) $\lambda_{max} = 210$ mμ, $\log \varepsilon = 1{\cdot}87$. Auffällig ist auch die starke Zunahme der Absorption. Die wässerige Lösung des Äthylacetats zeigt ein weniger ausgeprägtes Maximum als die freie Säure; es liegt bei etwa 204 mμ, $\log \varepsilon = 1{\cdot}78$ (siehe Tabelle 5).

b) Ameisensäure. Wie schon V. Henri[2]) fand, absorbiert das Anfangsglied in der Reihe der Carbonsäuren stärker als Essigsäure.

Tabelle 6. Ameisensäure, homogen. $c = 26{\cdot}51$ mol., $d = 16$ bis $3{\cdot}7$ μ.

log ε	λ (*Q*)	log ε	λ (*V*)	log ε	λ (*V*)
1·15	2285	1·68	2195 1925 1862	1·82	2098 2010 1840
1·33	2248	1·79	2135 2003 1840	1·90	1832
1·47	2245				

Nach unseren Messungen (siehe Tabelle 6) liegt das Maximum der homogenen Säure bei 206·5 mμ, $\log \varepsilon = 1{\cdot}83$. Bei der gleichen Wellen-

[1]) Bei Verbindungen mit mehreren polaren und solvatationsfähigen Gruppen hat man wahrscheinlich eine selektive Solvatation anzunehmen; siehe darüber Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 510. 1926. [2]) V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1308. 1913.

länge wurde das Band in der wässerigen Lösung gefunden (log $\varepsilon = 1{\cdot}72$). Im Gebiet längerer Wellen scheint die homogene Säure durchlässiger zu sein als die wässerige Lösung.

Die Kurve des Ameisensäureäthylesters ist gegenüber der der Säure stark nach Rot verschoben; $\lambda_{max} = 213$ mμ, log $\varepsilon = 1{\cdot}84$.

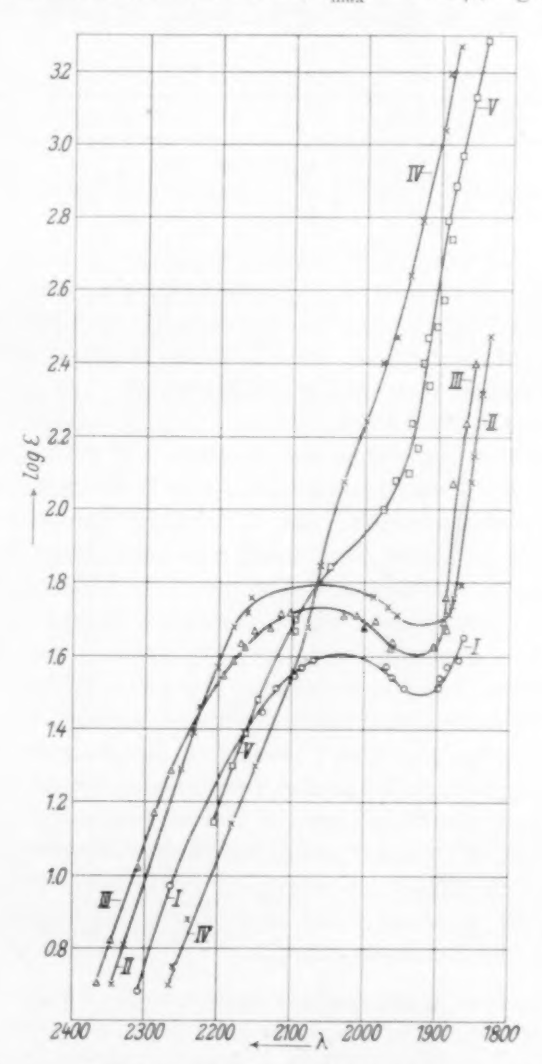


Fig. 1. *I* Essigsäure. *II* Buttersäure. *III* Ameisensäure. *IV* Natriumacetat. *V* Natriumformiat. Sämtlich in Wasser.

c) Höhere Fettsäuren. Die Messungen der Homologen der Essigsäure stossen schon wegen der Schwierigkeit der Beschaffung einwandfreier Präparate auf nicht geringe Schwierigkeiten [vgl. V. Henri[1]) und A. Hantzsch[2])].

Buttersäure. Nach den vorliegenden Messungen (siehe Tabelle 7) liegt das Maximum der homogenen Säure bei 205 mμ (log ε

Tabelle 7. Buttersäure, homogen (*V*). $c = 10{\cdot}95$ mol., $d = 16\,\mu$.

log ε	λ			log ε	λ			log ε	λ		
1·54	2185			1·712	2150	1935	1862	1·79	2120	1952	1864
1·65	2170	1920	1880	1·746	2147	1940	1856	1·84	2097	2000	1850
1·68	2152	1930	1870	1·77	2125	1945	1852	1·90			1840

$= 1{\cdot}84$), für die wässerige[3]) Lösung (vgl. Fig. 1) ist es etwas nach langen Wellen verschoben; $\lambda_{max} = 206{\cdot}5$ mμ, log $\varepsilon = 1{\cdot}87$. Ob und wieweit der Befund auf etwaige Unsicherheiten in der Qualität der Säure oder den Lichtfaktor (durch Photolyse und anderes) zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Von verschiedenen Seiten ist einwandfrei die stärkere Absorption der Ameisensäure gegenüber dem zweiten und dritten Glied in der Reihe der Carbonsäuren nachgewiesen. Das Herausfallen des Anfangsgliedes steht wahrscheinlich mit der infolge der Anwesenheit der $H.CO$-Gruppe bedingten Sonderstellung dieser Säure in Beziehung, die auch in ihren chemischen Reaktionen zum Ausdruck kommt.

Nach V. Henri[4]) absorbiert in wässeriger Lösung die Buttersäure stärker als Ameisensäure. Wir fanden im gleichen Medium die umgekehrte Reihenfolge. Wahrscheinlich ist diese Differenz durch die schwer zu vermeidenden Verunreinigungen bedingt.

Nach dem gleichen Autor[5]) bewirkt die Zunahme der CH_2-Gruppen im Molekül der Carbonsäuren eine Verschiebung der Absorptionsbande gegen Rot und eine Steigerung der Höhe des Absorptionsmaximums.

Um die Wirkung einer hochmolekularen Alkylgruppe auf die Absorption des Carboxyls zu erfahren, wurde noch Palmitinsäure $C_{15}H_{31}.CO.OH$ gemessen, und zwar wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in alkoholischer Lösung.

---

1) V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1313. 1913. C. r. **156**, 550. 1913. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3650. 1913. 2) A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**. 3575. 1913. 3) Die Wiedergabe der Messungen möge hier übergangen werden. 4) V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1308. 1913. 5) Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1315. 1913.

Tabelle 8. Palmitinsäure in Alkohol.

$c = 0{\cdot}25$ mol., $d = 1$ cm bis 0.1 cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
0·35	2428	1·30	2295
0·65	2395	1·56	2245
1·05	2340	1·68	2182 2030

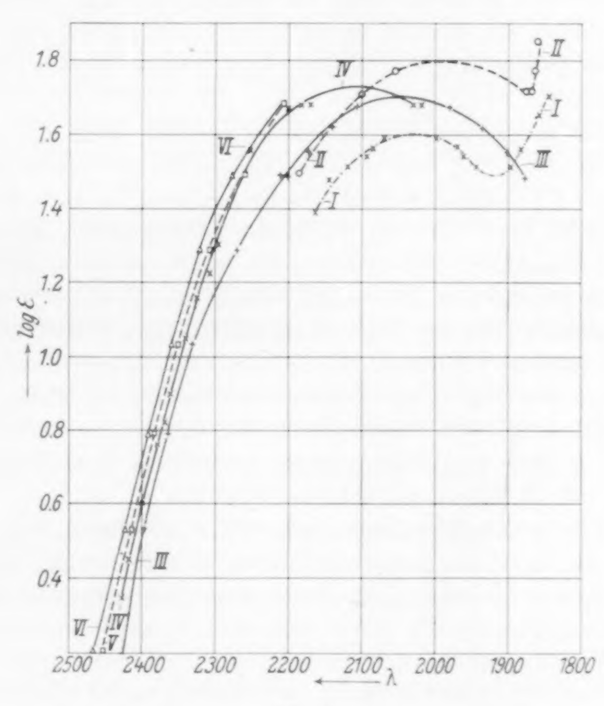


Fig. 2.

I × — · — × Essigsäure in Wasser.	*IV* × —— × Palmitinsäure in Alkohol.
II ○ — — ○ Essigsäure in Hexan.	*V* □ — — □ Buttersäure in Alkohol. (Mess. von Henri.)
III + —— + Essigsäure in Alkohol. unterhalb log ε 1·5 Messungen v. Henri. oberhalb log ε 1·5 eigene Messungen.	*VI* △ —— △ Valeriansäure in Alkohol. (Mess. von Henri.)

Es zeigte sich hier die auffällige Tatsache, dass im Gebiet zwischen log $\varepsilon = 0{\cdot}3$ bis $1{\cdot}3$ die Kurve der hochmolekularen Säure nur eine schwache Rotverschiebung gegenüber derjenigen der Essigsäure — beide in alkoholischer Lösung — aufweist, wie folgende Daten zeigen:

log ε	0·35	0·60	0·90	1·10	1·30
λ Essigsäure[1]	2411	2390	2350	2315	2269
λ Palmitinsäure	2428	2400	2360	2325	2295

Die Lage des Maximums konnte nicht sehr exakt festgelegt werden. Die verschiedenen Werte differieren vor allem in bezug auf die Höhe der maximalen Extinktion. Der Grund liegt zum Teil darin, dass während der Belichtungszeit die verhältnismässig verdünnte Lösung in geringem Masse verdampfen konnte — es kamen grosse, offene Küvetten in Anwendung — möglicherweise könnte auch Photolyse in Frage kommen.

Aus den erhaltenen Werten ist zu ersehen, dass $\lambda_{max} = 209$ mμ sich nur um etwa 50 Å von dem der Essigsäure unterscheidet. Auch log ε_{max} etwa 1·7 entfernt sich nicht sehr von dem der anderen Säuren.

Vergleicht man die von V. Henri[2]) bestimmten Absorptionskurven der Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in Alkohol mit der von uns gemessenen Kurve der Palmitinsäure, so zeigt sich, dass die ansteigenden Äste der Kurven im Gebiet log ε etwa 0·20 bis 1·20 annähernd parallel verlaufen. Nach steigender Absorption geordnet, ergibt sich (siehe Fig. 2) die Reihenfolge: Essigsäure, Palmitinsäure, Buttersäure, Valeriansäure, was wohl die Vermutung nahelegt, dass die für die Butter- und Valeriansäure ermittelten Extinktionskurven kaum den reinen Säuren angehören dürften.

d) Salzbildung der Carbonsäuren. Grundlegend verschieden von der Absorption der Essigsäure und ihrer Ester ist die Absorption ihrer Alkalisalze; es wurde Natriumacetat genauer untersucht (siehe Tabelle 9 und Fig. 1).

Tabelle 9. Natriumacetat in Wasser (V). $c = 0·5$ bis 0·00256 mol., $d = 0·1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ
0·980	2200	2·475	1957
1·145	2180	2·796	1925
1·301	2150	3·038	1895
1·679	2075	3·194	1887
1·844	2060	3·270	1872
2·077	2030	3·436	1857
2·398	1975	3·592	1847

Tabelle 10. Natriumformiat in Wasser (V). $c = 0·5$ bis 0·005 mol., $d = 0·1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ
1·378	2180	2·495	1902
1·543	2160	2·571	1895
1·699	2098	2·737	1886
1·776	2082	2·893	1882
1·941	1987	2·969	1872
2·097	1942	3·135	1855
2·339	1915	3·291	1835

[1]) Werte von V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1309. 1913. [2]) V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1309. 1913.

Diese Befunde[1]) erlauben, einige weitgehendere Schlüsse zu ziehen, als dies aus den bisherigen Untersuchungen über die optische Absorption einfacher Carbonsäuren und ihrer Salze möglich war. Wichtig ist zunächst das völlige oder nahezu völlige[2]) Verschwinden der Bande der undissoziierten Essigsäure bei 204 $m\mu$ und die erhebliche Zunahme der Absorption unterhalb 210 $m\mu$.

Wünschenswert ist die Ausdehnung der Absorptionsmessungen bei den Carbonsäuren und ihren Estern auf das kurzwellige Gebiet unterhalb 180 $m\mu$, um die Frage zu entscheiden, ob dem Ion die kurzwellige Bande der *COOH*- (*CO*-) Gruppe zukommt, deren Existenz allerdings auch bei den undissoziierten Säuren nur wahrscheinlich gemacht, nicht aber bewiesen ist. Die entsprechenden Messungen sollen mit einer in Kürze zu beschreibenden neuen Anordnung des Vakuumspektrographen an festen Salzen ausgeführt werden.

Derartige völlige Veränderungen in der Absorption deuten stets auf durchgreifende Umgestaltung des Absorptionszentrums hin. Rein formal könnte man diese im Sinne von HANTZSCH[3]) durch eine Komplexformel für das Ion (Koordinationsformel) und einer gewöhnlichen Strukturformel für die undissoziierte Säure (Pseudosäure) darstellen: $[RCO_2]' =$ Ion, $R.C{\scriptstyle\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}}$ = undissoziierte Säure. Doch sagt diese Formulierung kaum etwas Wesentliches über die Art der Veränderung des Chromophors, hier der Carboxylgruppe, aus. Nach den Ansichten von FAJANS[4]) würde die spektrale Änderung bei der Dissoziation der Carboxylgruppe etwa in folgender Weise plausibel gemacht werden können: die durch die Nähewirkung der polaren Hydroxylgruppe hervorgerufene Deformation von Elektronenbahnen der Carbonylgruppe (im *CO.OH*) erfährt eine weitere wesentliche Veränderung durch die Abspaltung eines Wasserstoffkerns. Macht man nun im Sinne von KAUFFMANN, HANTZSCH u. a. die Annahme, dass dadurch die beiden an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatome in ihren Bindungsverhältnissen weitgehend ähnlich werden, so muss sich dieser Effekt auch rückwärts auf die Sättigungsverhältnisse des Kohlenstoff-

[1]) Mit der Kurve des Natriumacetats ist übrigens bis 183 $m\mu$ völlig identisch diejenige des Ammoniumacetats. [2]) Siehe die Beobachtungen am Natriumformiat, S. 186. [3]) A. HANTZSCH, Z. Elektrochem. **29**, 221. 1923. [4]) K. FAJANS, Naturw. **11**, 165. 1923. K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924.

atoms auswirken, was sich besonders unter Berücksichtigung der Elektronenformeln erkennen lässt:

$$\begin{array}{l} R:C::\ddot{O}: \\ \;\;:\ddot{\underset{..}{O}}:H \end{array} \rightarrow \underset{(I)}{\begin{array}{l} R:C::\ddot{O}: \\ \;\;:\ddot{\underset{..}{O}}: \end{array}} + H^{\cdot} \rightarrow \underset{(II)}{\begin{array}{l} R:C:\ddot{O}: \\ \;\;:\ddot{\underset{..}{O}}:^{\cdot\cdot} \end{array}} + H^{\cdot}.$$

Es ist möglich, dass die mit der Tendenz zur Herstellung normaler Oktetts des Sauerstoffs [in (II)] parallelgehende Verringerung der Sättigung des Kohlenstoffs sich im kurzwelligen Ultraviolett (unterhalb 180 $m\mu$) durch eine Verschiebung der intensiven Bande des Carbonyls nach längeren Wellen zeigt, worauf auch der Kurvenverlauf (Fig. 1) hinweist.

Es muss in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, dass schon die Abspaltung eines H-Ions aus Wasser und Alkoholen: $H_2O \rightarrow OH'$, $R{-}OH \rightarrow R.O'$, optisch mit einer erheblichen spektralen Veränderung verbunden ist, die ebenfalls in einer Rotverschiebung und Erhöhung der Extinktion besteht[1]). Mit der Abdissoziation des H-Atoms dürfte eine starke Deformation des O'-Atoms verbunden sein, die in ähnlicher Grösse wahrscheinlich auch im Molekül der Carbonsäure vorhanden ist und hier rückwärts auf die Carbonylgruppe wirken wird, so dass diese eine weitgehende und im Spektrum des Salzes sich ausprägende Veränderung erleidet.

Das Natriumformiat (siehe Tabelle 10) zeigt ebenso wie das Acetat kein Maximum, doch ist bei log ε etwa 1·8 ein schwacher Knick zu erkennen, der sich ungefähr in dem Gebiet befindet, wo auch die undissoziierte Säure selektiv absorbiert.

Ob das etwa ein Hinweis darauf ist, dass auch dem Ion der Ameisensäure eine von den übrigen Ionen dieser Art etwas verschiedene Konstitution zukommt — bei der auch die Carbonylgruppe in einem weniger deformierten Zustand als in den anderen Carbonsäuresalzen vorhanden ist —, können erst spätere Messungen zur Entscheidung bringen.

Das Natriumsalz der Buttersäure weicht nicht wesentlich von dem der Essigsäure ab. Es ist keine Bandandeutung zu erkennen. Da das Präparat nicht ganz einwandfrei zu sein schien, soll von der Mitteilung der Zahlenwerte abgesehen werden.

---

[1]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929.

e) **Zweibasische Säuren.** Die zunächst im langwelligen Ultraviolett durchgeführten Messungen ergaben gute Übereinstimmung mit denjenigen V. HENRIS[1]), und bei der Ausdehnung der Untersuchungen auf das kurzwellige Ultraviolett bestätigte sich die HENRIsche Regel[2]) über die Änderung der Lage der Bande in Abhängigkeit von der Stellung der Chromophore im Molekül: Sind die beiden gleichartigen Chromophore direkt benachbart, so soll das Band beträchtlich nach Rot verschoben werden bei wenig geänderter Extinktion. Sind dagegen die Chromophore durch CH_2-Gruppen voneinander getrennt, so resultiert eine Erhöhung der Extinktion ohne Änderung der Wellenlänge der selektiven Absorption. Die Fortführung der Messungen bis zur Grenze der Durchlässigkeit des Wassers führte nicht zur Auffindung des kurzwelligen Bandes; es konnte aber in einigen Fällen die Lage des langwelligen Bandes exakt ermittelt werden.

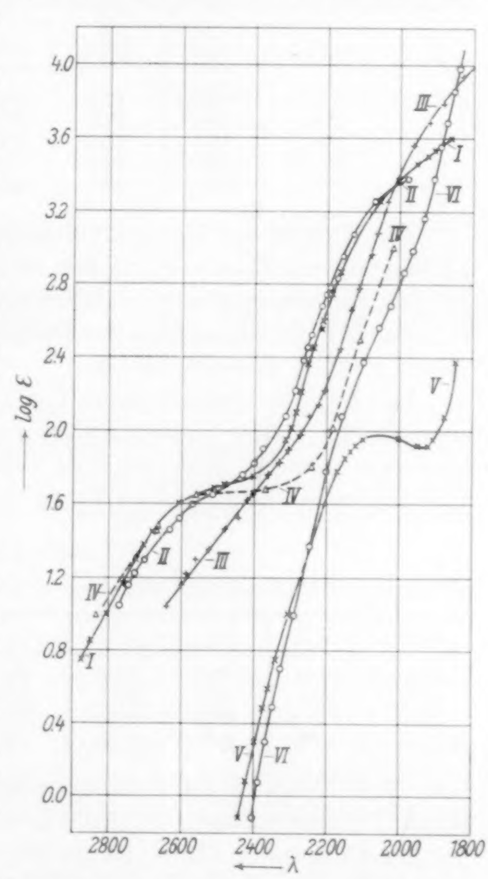


Fig. 3. *I* Oxalsäure in Wasser. *II* Mononatriumoxalat in Wasser. *III* Dinatriumoxalat in Wasser. *IV* Dimethyloxalat in CH_3OH (SCHEIBE). *V* Bernsteinsäure in Wasser. *VI* Bernsteinsaures Natrium (neutral) in Wasser.

Oxalsäure. Ausser den ersten Messungen von J. BIELECKI und V. HENRI[3]) liegen noch quantitative Bestimmungen von A. J. ALLMAND und L. REEVE[4]) vor, die miteinander gut übereinstimmen. Nach ihnen liegt das langwellige Maximum bei etwas

[1]) V. HENRI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2596, 2607. 1913. C. r. **155**, 456. 1912. [2]) Etudes de Photochimie, S. 174. [3]) J. BIELECKI und V. HENRI, loc. cit. [4]) A. J. ALLMAND und L. REEVE, J. chem. Soc. London **1926**, 2834 bis 2851.

grösserer Extinktion als unseren Messungen entspricht. In allen Fällen liegt dieses Maximum bei etwa 250 mμ, was einer Verschiebung nach Rot um ungefähr 46 mμ entspricht. Im weiteren Verlauf der von uns ausgemessenen Kurve (vgl. Fig. 3) ist bei etwa $\lambda = 220$ mμ eine schwache Ausbuchtung bemerkbar.

Tabelle 11.

Oxalsäure in Wasser. $c = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}0025$ mol., $d = 1{\cdot}0$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
0·75	2873	1·75	2400	3·08	2125
1·00	2806	2·08	2300	3·26	2055
1·26	2736	2·15	2280	3·45	1958
1·60	2607	2·45	2246	3·53	1916
1·70	2485	1·56	2217	3·60	1865

Die Kurven des Mononatriumsalzes, das auch in wässeriger Lösung untersucht wurde, ist fast identisch mit der der Säure; ein Befund, der ohne weiteres erklärlich erscheint, wenn man berücksichtigt, dass die Oxalsäure in erster Stufe eine ziemlich starke Säure ist: $K_1 = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ [1]).

Das Dinatriumsalz (siehe Fig. 3) ist, wie die folgenden Zahlen erweisen, im Gebiet kleiner Extinktion durchlässiger als die Säure, im Gebiet grosser Extinktion, nach kurzen Wellen zu, kehren sich aus vorläufig noch nicht leicht zu übersehenden Gründen die Verhältnisse

Tabelle 12.

Dinatriumoxalat in Wasser. $c = 0{\cdot}05$ bis $0{\cdot}01$ mol., $d = 1$ cm bis 50μ.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
1·05	2640	1·83	2332	2·66	2138	3·56	1965
1·35	2525	1·97	2275	2·96	2078	3·79	1880
1·46	2480	2·22	2207	3·26	2037	3·94	1830
1·65	2405	2·45	2165	3·38	2005	3·98	<1812

um. Zum Vergleich ist noch die Kurve des Dimethyloxalats nach Scheibe [2]) eingezeichnet. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei den einbasischen Säuren ist der Befund, dass die Absorptionskurve der Oxalsäure beim Übergang in das Ion *'O.OC.CO.O'* eine wesentliche Veränderung erleidet, und ähnliches wurde bei der Bernsteinsäure gefunden.

[1]) Chandler, J. Am. chem. Soc. **30**, 698. 1908. [2]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1333. 1926.

Bernsteinsäure wurde von J. Bielecki und V. Henri[1]) sowie von S. Menczel[2]) bis etwa 214 mμ gemessen, ohne dass das aus dem Kurvenverlauf geschätzte Maximum gefasst wurde. Die Kurven der genannten Autoren sind nach langen Wellen zu mit der unserigen identisch und weichen nur im Gebiet log $\varepsilon = 1\cdot0$ bis 1·6 ab. Die Extinktionswerte sind um etwa 0·1 im log grösser als unsere. Wie die Tabelle 13 und Fig. 3 erkennen lassen, liegt das Maximum bei $\lambda = 207$ mμ, log $\varepsilon = 2\cdot02$. Es weicht somit nur um etwa 3 mμ von dem der Essigsäure ab. Bei der Bildung des Ions $'O.OC.CH_2.CH_2.CO.O'$ tritt wieder scheinbar totale Änderung der Absorption ein (siehe Tabelle 14 und Fig. 3); besonders im Gebiet grosser ε-Werte absorbiert das Salz $NaCO_2.CH_2.CH_2.CO_2Na$ wieder wesentlich stärker als die Säure.

Tabelle 13.
Bernsteinsäure in Wasser.
$c = 0\cdot1$ bis 0·05 mol.,
$d = 5$ bis 0·1 cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
−0·12	2439	1·78	2172
+0·30	2395	1·84	2150
0·59	2362	1·93	2125 1940 1922
1·00	2303	1·96	2100 2005 1916
1·45	2225	2·08	1878
		2·38	1848

Tabelle 14. Bernsteinsaures Natrium in Wasser.
$c = 0\cdot1$ bis 0·0125 mol.,
$d = 5$ cm bis 100 μ.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
−0·12	2400	2·38	2100
+0·30	2367	2·68	2028
0·70	2324	2·98	1968
1·09	2276	3·29	1916
1·37	2247	3·56	1895
2·08	2162	3·98	1840

f) Zuordnung des Bandes der Carboxylgruppe. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das den ein- und zweibasischen Carbonsäuren zukommende langwellige Band (etwa zwischen 204 und 207 mμ) der Carbonylgruppe zuzuordnen ist. Dafür spricht vor allem die Tatsache, dass beiden Gruppen ein ähnlicher Bau ihrer Absorptionskurven zukommt: Die Carbonylgruppe im Aceton besitzt ausser der langwelligen Bande (in Hexan $\lambda_{max} = 279$ mμ) noch ein kurzwelliges Absorptionsmaximum[3]), das in Hexanlösung bei $\lambda = 187$ mμ gefunden wurde (siehe Fig. 5).

Der Kurvenverlauf der Essigsäure weist darauf hin, dass auch der Carboxylgruppe ausser dem langwelligen Bande bei 204 mμ noch ein vorläufig allerdings nicht erreichbares Band bei kurzen Wellen

[1]) J. Bielecki und V. Henri, loc. cit. [2]) S. Menczel, Z. physikal. Ch. **125**, 161. 1927. [3]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 132. 1931.

zukommt, dessen Intensität, wieder in Analogie mit dem kurzwelligen Bande der undeformierten Carbonylgruppe, wesentlich grösser zu sein scheint.

Welchen Elementarprozessen die Absorptionsmaxima zuzuordnen sind, lässt sich vorläufig noch nicht entscheiden[1]).

g) Kohlensäure und Derivate. Dass der mit dem Ersatz der CH_3-Gruppe im Aceton durch die Hydroxylgruppe verbundene Hypsochromeffekt tatsächlich einer Deformation der Carbonylgruppe durch die Nähewirkung des Wasserrestes zuzuschreiben ist, wird weiter wahrscheinlich durch die Tatsache, dass nochmaliger Ersatz des Methyls der Essigsäure durch Hydroxyl im gleichen Sinne wirkt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = O \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ HO \end{matrix} \rangle C = O \rightarrow \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \rangle C = O.$$

Es konnte das durch Untersuchung der Kohlensäure und ihrer Derivate festgestellt werden.

Wässerige Lösungen der Kohlensäure besitzen nur äusserst geringe Absorption, die mit unserer Versuchsanordnung nicht exakt festgestellt werden konnte. Eine bei 18° gesättigte Lösung des Dioxyds, $c = 0{\cdot}0407$ mol., war bis 180 mμ in einer Schichtdicke von 2 mm völlig durchlässig. Die Lösung enthält vorwiegend CO_2, undissoziierte Säure neben einer geringen Menge Bicarbonation $c = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$, entsprechend der Dissoziationskonstante der Kohlensäure $K_1 = 3{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$ [2]). Da die geringe Konzentration der HCO_3'-Ionen für die Absorption nicht in Frage kommt, kann aus diesem geschlossen werden, dass auch dem gelösten Anhydrid nur sehr geringe Absorption zukommt, ähnlich wie dem gasförmigen, das nach Messungen von Kreussler[3]), V. Schumann[4]) und Harig[5]) für Wellenlängen > 180 mμ nur äusserst geringe Absorption besitzt.

An Stelle der nicht beständigen undissoziierten Kohlensäure haben wir den Dimethylester gemessen (siehe Fig. 4).

---

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. [2]) A. Thiel und R. Strohecker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 945. 1914. [3]) H. Kreussler, Ann. Physik (4) **6**, 412. 1901. [4]) V. Schumann, Smith. Contrib. f. Knowledge **1903**, 1413. [5]) G. Harig, Physikal. Z. **30**, 8. 1929. Sehr auffällig ist die Angabe von Harig, dass flüssiges Kohlendioxyd schon in geringen Schichtdicken das Ultraviolett völlig absorbiert. Dieses Verhalten des CO_2 steht im Widerspruch mit unseren Messungen des gelösten Kohlendioxyds. Derartige, sehr erhebliche Differenzen zwischen homogenem, gasförmigem und gelöstem Stoff dürften kaum reell sein und auf eine stark absorbierende Verunreinigung im verflüssigten Kohlendioxyd hinweisen.

Tabelle 15. Kohlensäuredimethylester, homogen (V).
$c = 11{\cdot}83$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm bis 16 μ.

$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
−0·39	2110	+0·01	2068	1·01	1935	1·50	1850
−0·29	2100	0·71	2000	1·18	1916	1·61	1820
−0·12	2090	0·88	1962	1·31	1890	1·68	< 1800

Der Verlauf der Kurve weist auf ein unterhalb 180 mμ liegendes Maximum hin.

Es verdient vermerkt zu werden, dass alle Versuche, auch das Äthylcarbonat in einem für optische Messungen genügend reinen Zustand zu erhalten, fehlschlugen. Völlig konstant siedende Präparate zeigten in grossen Schichtdicken starke Absorption mit einem Band bei etwa 210 mμ, die einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung angehört.

Zufolge unserer Messungen ist die sukzessive Ultraviolettverschiebung der langwelligen Bande des Carbonyls mit Einführung der

	$CH_3.CO.CH_3$	$CH_3.CO.OH$	$HO.CO.OH$ ($CH_3O.CO.OCH_3$)
λ_{max}	274	204	< 180 $m\mu$
$\log \varepsilon_{max}$	1·13	1·65	> 1·70

Hydroxyle, d. h. mit Zunahme der Deformation von Elektronenbahnen der Carbonylgruppe sehr beträchtlich; gleichzeitig wird die Intensität der Bande beträchtlich erhöht.

Erhebliche spektrale Änderungen vollziehen sich bei Bildung der Carbonationen:

$$HO.CO.OH \rightarrow {}'O.CO.OH \rightarrow {}'O.CO.O'$$
$$\text{(I)} \qquad\qquad \text{(II)}$$

und zwar bestehen diese in einer Verschiebung nach langen Wellen.

Natriumbicarbonat zeigt gegenüber Methylcarbonat (siehe Fig. 4 und Tabelle 16) wesentlich verstärkte Absorption. Der an-

Tabelle 16. Natriumbicarbonat in Wasser.
$c = 0{\cdot}624$ bis $0{\cdot}032$ mol., $d = 10$ bis $0{\cdot}1$ cm.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (V)	$\log \varepsilon$	λ (V)
−1·047	2330	+0·891	2087	2·067	1935
−0·570	2276	1·289	2028	2·386	1887
−0·271	2240	1·758	1975	2·593	1848

steigende Ast der Absorptionskurve ist im Gebiet $\log \varepsilon = 1{\cdot}0$ bis $1{\cdot}5$ um mehr als 100 Å nach Rot verschoben. Eine Interpretation der Kurve zu geben, ist vorläufig nicht möglich, zumal in dem untersuchten Gebiet keine Andeutung eines Maximums aufgefunden wurde. Vielleicht entspricht die Rotverschiebung

$$HO.CO.OH \rightarrow {}'O.CO.OH$$

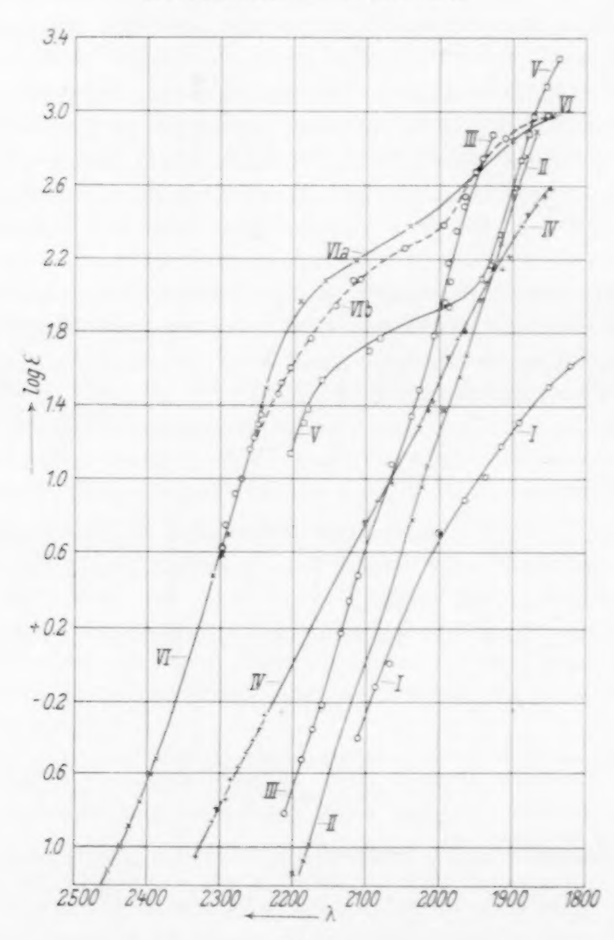


Fig. 4.

I Kohlensäure-dimethylester, homogen.
II Urethan } in H_2O.
III Harnstoff } in H_2O.
IV Natrium-bicarbonat, $NaHCO_3$ } in H_2O.
V Natriumformiat } in H_2O.
VI Natrium-carbonat, Na_2CO_3 } in H_2O.

in dem gemessenen Intervall der analogen Verschiebung, die bei

$$CH_3.CO.OH \rightarrow CH_3.COO'$$

im Gebiet grosser Extinktionen zu beobachten ist (vgl. Fig. 1, Kurve I und IV unterhalb $\log \varepsilon = 1{\cdot}55$).

In erheblich verstärktem Masse tritt die Rotverschiebung bei der Bildung des Carbonations CO_3'' ein. Hier stellten sich der Messung ganz unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Bis zur Wellenlänge 225 mμ waren bei allen verwendeten Präparaten die Abweichungen nur gering. Messungen bei kürzeren Wellen ergaben aber bei verschiedenen Präparaten von Natriumcarbonat erhebliche, ganz ausserhalb der Fehlergrenze liegende Differenzen. Wir verzichten auf die Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials und geben nur die Resultate zweier Messreihen wieder, aus denen sich die Lage zweier Kurven 6a und 6b in Fig. 4 festlegen lässt. Diese beiden Kurven wurden mit Präparaten verschiedener Herkunft wieder erhalten.

Ob die Differenzen mit photolytischen Prozessen zusammenhängen, die in nicht völlig reproduzierbarer Weise verlaufen, konnte bislang nicht festgestellt werden. Die bei etwa 220 mμ vorhandene Richtungsänderung der Kurven weist auf eine Bandandeutung hin; es dürfte sich hier um das Band der deformierten Carbonylgruppe handeln. In diesem Zusammenhang ist wieder an die Kurve des Natriumformiats (siehe Fig. 4, Kurve V) zu erinnern, die in der Gegend von 210 mμ eine Ausbuchtung aufweist (vgl. S. 186). Dem Übergang des Formiations in das Carbonation $H.CO.O' \rightarrow {}'O.CO.O'$ entspricht somit eine deutliche Rotverschiebung.

Zu den Carbonatmessungen wurden reine Kahlbaumsche Präparate verwendet, die noch mehrfach umkristallisiert waren, ferner ein durch Glühen von Merckschem Natriumbicarbonat (pro analysi) erhaltenes Produkt.

h) Säurechloride und Anhydride. Von einfachen Carbonylverbindungen wurden noch Säurechloride untersucht (siehe Tabellen 17 und 18).

Acetylchlorid absorbiert im homogenen Zustand selektiv. Das Maximum der Absorption liegt bei $\lambda = 234{\cdot}5$ mμ ($\log \varepsilon_{max} = 1{\cdot}70$) und somit zwischen dem des Acetons und dem der Essigsäure (siehe Fig. 5).

Tabelle 17. **Acetylchlorid, homogen.** $c = 14{\cdot}08$, $d = 100$ bis $9\ \mu$.

log ε	λ (Q)		log ε	λ (V)	
0·60	2760		1·576	2135	2025
1·507	2563		1·677		2005
1·572	2520	2133	1·788		1990
1·616	2510	2165	1·853		1980
1·649	2490	2190	1·930		1965
1·645	2490	2185	1·978		1955

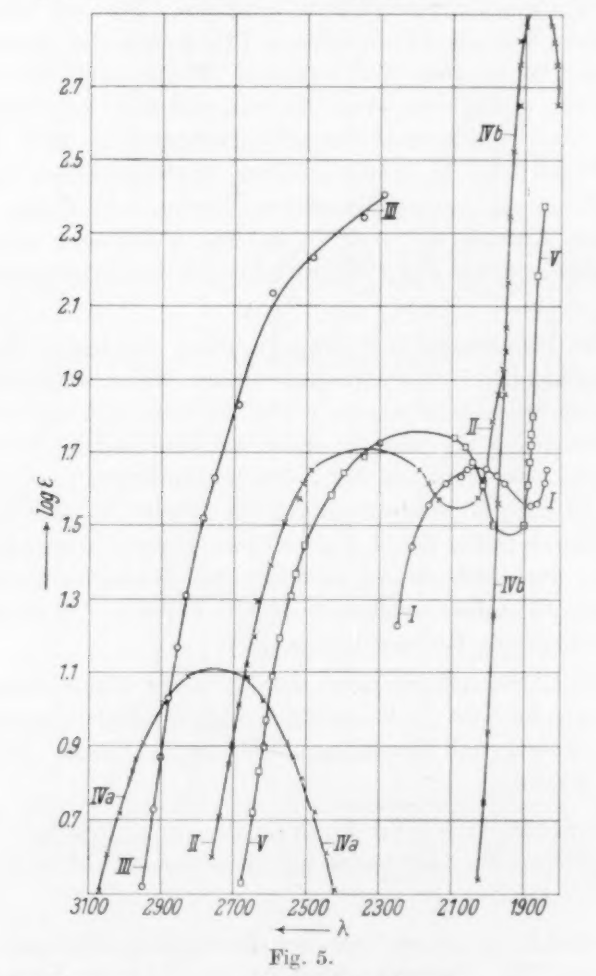


Fig. 5.

I Essigsäure, homogen.
II Acetylchlorid, homogen.
III Acetylbromid, homogen.
IV a Aceton, homogen.
IV b Aceton in Hexan.
V Essigsäureanhydrid, homogen (Mol/2).

Wenig verschieden hiervon ist die Absorption des Acetylchlorids in Hexan (siehe Tabelle 18). Der aufsteigende Ast der Kurve ist etwas nach Rot verschoben. Der Eintritt eines Halogenatoms in das Molekül des Acetons an Stelle einer Methylgruppe hat somit eine geringere Ultraviolettverschiebung im Gefolge als der eines Hydroxyls, was mit dem geringeren polaren Charakter des Chlors im Gegensatz zum Hydroxyl zusammenhängen dürfte.

Tabelle 18. Acetylchlorid in Hexan.
$c = 0{\cdot}4705$ bis $0{\cdot}0471$ mol., $d = 1$ bis $0{\cdot}3$ cm.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (Q)	
−0·025	2880	0·329	2829	0·775	2742	1·187	2666	
+0·076	2870	0·497	2800	0·852	2736	1·252	2635	
0·187	2854	0·599	2784	0·975	2715	1·296	2622	2165
0·252	2838	0·710	2762	1·076	2695	1·329	2610	2175

Acetylbromid wurde in homogenem Zustand gemessen ($d = 100$ bis $2{\cdot}4\ \mu$). Es stand ein sehr reines Kahlbaumsches Präparat zur Verfügung, dessen Absorption sich nach weiterer Fraktionierung nicht änderte. Die Dichte bestimmten wir zu etwa 1·666 ($t = 15°$), woraus sich die Konzentration zu 13·55 berechnete. Die Absorption (siehe Fig. 5) ist weiter nach Rot verschoben und verstärkt; das Maximum scheint bei etwa 260 mμ angedeutet.

Oxalylchlorid $Cl.CO.CO.Cl$ in einem für diese Messungen hinreichend reinem Zustand zu erhalten, schlug leider fehl; die Präparate enthielten sämtlich Phosphorchloride.

Essigsäureanhydrid $CH_3.CO.O.CO.CH_3$ gelangte in Form eines sehr reinen Merckschen Präparats zur Verwendung, das noch zweimal fraktioniert wurde (siehe Tabelle 19). $\log \varepsilon$ wurde auf mol/2 bezogen.

Tabelle 19.
$CH_3.CO.O.CO.CH_3$, homogen. $c = 10{\cdot}60$ mol., $d = 200$ bis $2{\cdot}4\ \mu$.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (V)		$\log \varepsilon$	λ (V)
0·121	2731	0·675	2662	1·499	1985	1900	1·800	1875
0·232	2719	1·579	2435	1·610	2018	1895	1·885	1875
0·374	2701	1·688	2340	1·675	2050	1886	2·073	1870
0·533	2679	1·721	2300	1·719	2065	1882	2·186	1866
				1·753	2090	1880	2·374	1846

Gegenüber der Kurve der Essigsäure ist diejenige des Anhydrids (siehe Fig. 5) nach Rot verschoben: λ_{max} etwa 217 mμ, $\log \varepsilon_{max} = 1{\cdot}75$.

Das Band erscheint wesentlich verbreitert; der unterhalb 190 mμ erfolgende sehr steile Verlauf, der vermutlich zu einer kurzwelligen und intensiven Bande führt, war hier gut zu beobachten. Die Verknüpfung der beiden Acetylgruppen durch das Sauerstoffatom hat somit keine prinzipielle Änderung in der Lage der Eigenschwingung des Carbonyls (der Carboxylgruppe) hervorgerufen.

II. Ammoniak und aliphatische Amine.

a) Das Spektrum des gasförmigen Ammoniaks ist von G. Landsberg und A. Predwoditeleff[1]) sowie von S. W. Leifson[2]) untersucht. Erstere haben bei Konzentrationen von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter mehrere Banden mit einem Schwerpunkt bei etwa 193 mμ festgestellt. Leifson hat die Absorption bis weit in das Schumann-Gebiet verfolgt und findet zwischen $\lambda = 2210$ und 1515 Å bei 3 mm Druck etwa 18 äquidistante Banden. Wir haben Ammoniak zunächst in Hexan gemessen und hier ein flaches, aber deutlich fest-

Tabelle 20. Ammoniak in Hexan (V).
$c = 0{\cdot}028$ bis $0{\cdot}005$ mol., $d = 0{\cdot}2$ und $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
2·22	2082	2·74	2027	2·99	1958
2·34	2070	2·93	1995	3·03	1930, 1890
2·56	2050	2·97	1977		

Tabelle 21. Ammoniak in Wasser (V).
$c = 0{\cdot}221$ bis $0{\cdot}0067$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm und 100 μ.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	1835
1·33	2030	2·77	1916	3·19	1835
1·83	1995	2·91	1892	3·26	1825
2·40	1958	2·98	1880	3·38	< 1812

stellbares Band bei 1920 mμ gefunden (log ε etwa 3·0), was ungefähr mit der Messung Landsbergs für gasförmiges Ammoniak übereinstimmt (siehe Fig. 7). Oberhalb log ε etwa 3·0 wurde vollständige Durchlässigkeit im Bereich bis 180 mμ festgestellt. Unterhalb dieses Extinktionswertes ist eine befriedigende Übereinstimmung mit der Landsbergschen Kurve vorhanden. Die Messungen waren mit grossen Schwierigkeiten verbunden und erfolgten wegen der Verdampfungsgefahr unmittelbar nach der Bestimmung der Konzentration. Aus der grossen Zahl der Versuche ist in Tabelle 20 eine Auswahl von Daten wiedergegeben.

Wesentlich durchlässiger ist die Lösung des Ammoniaks in Wasser (siehe Tabelle 21). Die Kurve schneidet die der Hexanlösung bei

[1]) G. Landsberg und A. Predwoditeleff, Z. Physik **31**, 544. 1925.

[2]) S. W. Leifson, Astrophys. J. **63**, 73. 1926.

etwa 188 mμ; das Maximum konnte nicht erreicht werden, es scheint gegenüber dem der Hexanlösung nach kurzen Wellen verschoben (Fig. 7).

Eine ganz analoge Verschiebung mit zunehmendem Dipolcharakter des Mediums wurde schon früher beim Piperidin $C_5H_{10}NH$ festgestellt, worauf noch einzugehen ist. Die Abnahme der Absorption in wässeriger Lösung kann nicht mit der Bildung der geringen Mengen $NH_4^{\cdot}$-Ionen zusammenhängen, sondern muss, worauf schon früher hingewiesen wurde, anders gedeutet werden.

Von sekundären Aminen untersuchten wir Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$.

Tabelle 22.

Diäthylamin in Wasser.

$c = 1{\cdot}1$ bis $0{\cdot}00275$ mol., $d = 1$ bis $0{\cdot}1$ cm.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (V)
−0·29	2460	2·34	2150
+0·18	2393	2·74	2072
0·56	2352	2·92	2030
1·01	2300	3·22	1965
1·31	2265	3·34	1900
1·56	2240	3·52	< 1825

Tabelle 23.

Diäthylamin in Hexan.

$c = 0{\cdot}2632$ bis $0{\cdot}0329$ mol., $d = 1$ cm bis 100 μ.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (V)
+0·33	2523	3·14	2070
0·74	2491	3·26	2030
1·28	2430	3·37	1995
1·81	2359	3·44	1975
2·28	2275	3·52	1900
2·96	2115	3·56	< 1800

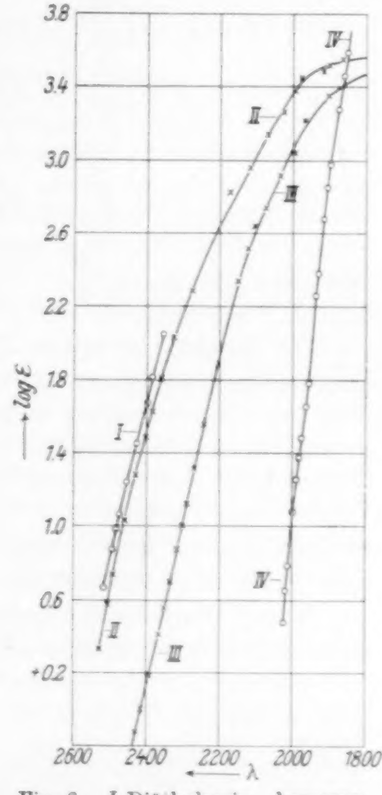


Fig. 6. *I* Diäthylamin, homogen. *II* Diäthylamin in Hexan. *III* Diäthylamin in Wasser. *IV* Diäthylamin-chlorhydrat in Wasser.

Die Lösung in Wasser absorbiert wesentlich stärker als Ammoniak. Die etwa bei der Wellenlänge 200 mμ einsetzende Richtungsänderung in der Kurve (siehe Fig. 6) weist auf ein Maximum hin, das in der Nähe von 180 mμ liegen dürfte. Die Lösung in Hexan (siehe Tabelle 23) absorbiert entsprechend dem analogen Befund beim Ammoniak stärker als die wässerige Lösung.

Auch die Kurve dieser Lösung (siehe Fig. 6) deutet auf ein Maximum hin, dessen Lage aber nicht exakt festgestellt werden konnte. Noch stärker ist die Absorption des homogenen Diäthylamins, das in dünnen Schichten gemessen wurde. Die Messungen (in Auswahl) sind in der Tabelle 23a wiedergegeben.

Tabelle 23a. Diäthylamin, homogen (*Q*).
$c = 9{\cdot}74$ mol., $d = 100$ bis $9{\cdot}1\ \mu$.

$\log \varepsilon$	0·66	1·06	1·45	2·05
λ	2515	2476	2424	2354

Es kam ein Mercksches Präparat von Diäthylamin zur Verwendung, das über Natrium getrocknet und mehrfach fraktioniert wurde (Sdp. 55·5° bis 55·7°, $D_{4°}^{18°} = 0{\cdot}712$). Eine Reinigung über das Chlorhydrat bewirkte keine Änderung in der Absorption.

Die Beschaffung reiner Präparate machte zunächst Schwierigkeiten. Ein technisches Präparat der I. G. Farbenindustrie A.-G., bei dem aus 2 kg eine völlig konstant siedende Mittelfraktion erhalten wurde, ergab eine Absorptionskurve mit einem Band bei $\lambda = 273$ mμ ($\log \varepsilon = 0{\cdot}08$), was auf eine kleine Menge einer stark absorbierenden Verunreinigung schliessen liess; das Spektrum änderte sich nicht wesentlich, als das Präparat durch dreimaliges Ausfrierenlassen des Oktahydrats (bei −7°) gereinigt wurde.

Wenig abweichend von der Kurve des Diäthylamins (I) ist übrigens die des Piperidins (II). Wir haben die früheren Messungen[1])

(I) $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! NH$ (II) $CH_2 \!<\! \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!>\! NH$

nach kurzen Wellen fortgeführt und geben in der Tabelle 24 einen Auszug aus den Beobachtungen, die ebenfalls auf ein in der Höhe von 180 mμ befindliches Maximum hinweisen.

Tabelle 24. Piperidin in Wasser (*V*).
$c = 0{\cdot}0213$ bis $0{\cdot}00267$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm.

$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
2·35	2135	2·95	2030	3·20	1987	3·35	1950
2·65	2095	3·12	2005	3·25	1975	3·42	1830

[1]) H. Ley und F. Volbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2119. 1926.

Der Einfluss der Medien auf die Absorption des Diäthylamins und des Ammoniaks ist der gleiche wie der früher beim Piperidin gefundene.

Nach abnehmender Intensität der Absorption wurde hier folgende Reihenfolge festgestellt:

$C_5H_{10}NH$:	Dampf	homogen	in Hexan	in Wasser u. Alkohol	in Salzsäure

Der bei allen Aminen vorhandene Unterschied zwischen der Wasser- und Hexankurve kann nicht durch die Existenz der — bei Ammoniak noch dazu in äusserst geringer Menge vorhandenen — Ammoniumionen erklärt werden, deren Absorption geringer ist, als die der Derivate des ungesättigten dreiwertigen Stickstoffs (siehe S. 202). Es muss sich vielmehr in den Medien mit ausgesprochenem Dipolcharakter, wie Wasser und Alkoholen, um gegenseitige Beeinflussungen der Dipolmoleküle (Amine) und der Moleküle des Lösungsmittels handeln, wobei die Frage, ob es hierbei zur Bildung stöchiometrisch definierter Hydrate ($NH_3 . n H_2O$) kommt — was an sich durchaus wahrscheinlich ist — hier nicht aufgeworfen werden soll. Auch die Frage, wie weit der Assoziationszustand des homogenen Amins die Absorption beeinflusst, soll hier vorläufig nicht erörtert werden[1]).

Es ist die Annahme sehr wahrscheinlich, dass der ungesättigte Charakter des Amins, der sich in der Tendenz zur Bildung von Ammoniakaten oder allgemein von Additionsverbindungen äussert, im homogenen Zustand und im Zustand der Hexanlösungen, d. h. in einem Medium mit äusserst kleinem Dipolmoment, am stärksten ausgebildet ist. Dem würde entsprechen die starke Verschiebung nach Rot, die wir bei den homogenen bzw. in Hexan gelösten Aminen beobachten, während die Bildung gesättigterer Komplexe, wie sie in den Hydraten (Alkoholaten) anzunehmen sind, durch die nach kurzen Wellen zu verschobene Absorption angezeigt wird.

Von Interesse ist noch der Einfluss, den das Spektrum des Ammoniaks durch Eintritt von Alkylen erfährt. Wie schon aus früheren Messungen von V. Henri[2]) bekannt ist, wirkt die Alkylsubstitution erhöhend auf die Extinktionswerte des Ammoniaks ein. Ob die Wellenlänge der maximalen Absorption in den Alkylsubstitutionsprodukten

---

[1]) H. Ley u. F. Volbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2126. 1926. [2]) V. Henri und J. Bielecki, C. r. **156**, 1860. 1913.

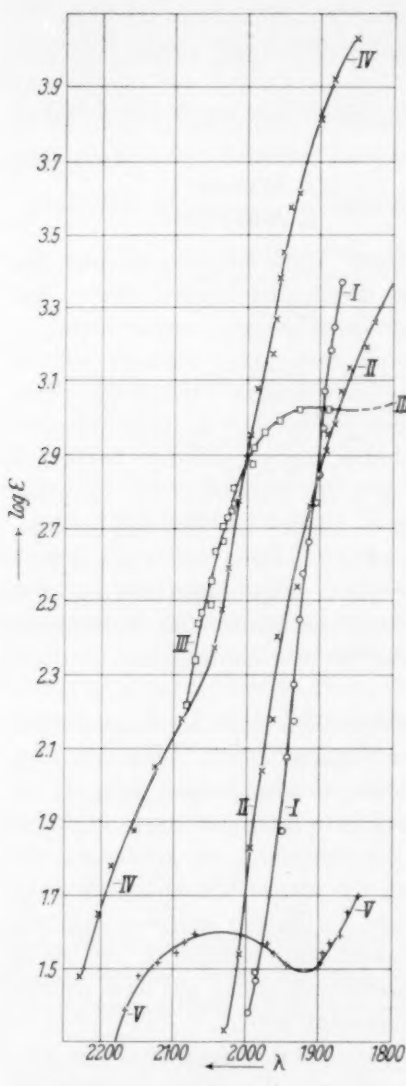


Fig. 7.

I Ammoniumchlorid in H_2O.
II Ammoniak in H_2O.
III Ammoniak in Hexan.
IV Acetamid in H_2O.
V Essigsäure in H_2O.

verlagert wird, lässt sich auf Grund der bisher vorhandenen Messungen nicht mit völliger Sicherheit angeben. Aus dem Vergleich der Kurven des Diäthylamins und Ammoniaks in Hexan kann man schliessen, dass durch die Substitution das Absorptionsmaximum des Ammoniaks nach kurzen Wellen verschoben wird. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage ist es von Interesse, die Absorptionsmessungen bei noch kürzeren Wellen vorzunehmen und die Messungen von Leifson auf gasförmige Amine auszudehnen. Die Selektivabsorption der mit dem Stickstoff verbundenen Alkyle liegt erst im kurzwelligen Ultraviolett, nach J. Stark[1]) unterhalb 180 mμ, wie durch Messungen am Hexan festgestellt wurde. Diese Beobachtungen konnten wir an sehr reinen Proben von Hexan bestätigen. Den zwischen den Wellenlängen von 190 und 210 mμ beobachteten, sehr geringen Extinktionen ($\log \varepsilon = -1{\cdot}4$ bis $-0{\cdot}4$) entspricht der ansteigende Ast einer Absorptionsbande, deren Maximum sehr weit unterhalb 180 mμ zu suchen ist[2]).

Der optische Effekt der Substitution von Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch Alkyle besteht somit im Gebiet bis 190 mμ

[1]) J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar und P. Lipp, Jb. Rad. **10**, 155. 1913. [2]) Über diese Versuche wird später berichtet.

vorwiegend in einer Verbreiterung der dem Stickstoffatom zukommenden Bande, wobei allerdings auch eine Verschiebung des Maximums wahrscheinlich ist. Es dürfte sich hier um einen Dämpfungseffekt handeln, der mit der Zahl der eintretenden Alkyle zunimmt.

b) Ammoniumsalze. Bisher wurden fast ausschliesslich Salze solcher Amine gemessen, deren Absorption im langwelligen Ultraviolett liegt und auf die Anwesenheit absorbierender Gruppen (Benzol und andere) zurückzuführen ist[1]). Die Absorptionskurve des Ammoniumchlorids (siehe Fig. 7) wurde in wässeriger Lösung festgelegt. Sie schneidet die des Ammoniaks bei 190 mμ (log ε etwa 2·9);

Tabelle 25. Ammoniumchlorid in Wasser (V).
$c = 0·2$ bis $0·0051$ mol., $d = 0·1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
1·18	2010	2·08	1946	2·67	1913	3·182	1885
1·48	1987	2·45	1928	2·97	1903	3·371	1870

unterhalb dieser Grenze absorbiert das Amin stärker als das Salz; die Verschiebung beträgt etwa 25 Å. Der Verlauf der Kurve des Salzes ist steiler als der des Ammoniaks. Das Maximum des Salzes liegt wahrscheinlich bei kürzeren Wellen. Der Übergang des Ammoniaks (I) in ein Ammoniumsalz (II) stellt einen Vorgang dar, der in dem Eintritt eines Wasserstoffkerns in das Oktett des Stickstoffs besteht:

$$\text{(I)} \quad \begin{matrix} H \\ \ddot{} \\ :N:H + H^+ \\ \ddot{} \\ H \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} H \\ \ddot{} \\ H:N:H^+ \\ \ddot{} \\ H \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

Mit dem Fortfall des freien Elektronenpaares in (I) wird in (II) ein neuer Zustand (höherer Sättigung) geschaffen, der sich in Absorption durch Verschiebung zu höheren Frequenzen äussert.

Von Substitutionsprodukten des Chlorammoniums wurde salzsaures Diäthylamin und Piperidin im kurzwelligen Gebiet gemessen (siehe Tabellen 26 und 27).

Es ist zunächst auffällig, dass Diäthylaminchlorhydrat (Fig. 6) hinsichtlich seiner Absorption sich nur wenig vom Chlorammonium unterscheidet; nach unseren Messungen ist letzteres bei kleinen ε-Werten etwas durchlässiger als das Salz des Diäthylamins. Während sich

[1]) E. C. C. Baly und N. Collie, J. chem. Soc. London **87**, 1332. 1905. Vgl. H. Ley und M. Ulrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3441. 1909.

Tabelle 26. Diäthylaminchlorhydrat[1]) in Wasser (V).
$c = 2{\cdot}008$ bis $0{\cdot}0316$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm bis 100 μ.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
0·48	2022	1·65	1962	2·68	1915	3·28	1875
1·08	2002	2·26	1937	2·98	1895	3·58	1850

somit beim Ammoniak die Alkylsubstitution durch die geringere Durchlässigkeit bei kleinen Extinktionswerten (Verbreiterung einer im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Bande) deutlich ausprägt, ist ein solcher Einfluss bei den Kationen $[NH_4]^{\cdot}$ und $[NH_2(C_2H_5)_2]^{\cdot}$ in dem bis jetzt zugänglichen Gebiet nicht vorhanden.

Auch Piperidinchlorhydrat (siehe Tabelle 27) ist, wie schon durch frühere Messungen festgestellt wurde, sehr weitgehend durchlässig; es absorbiert etwas stärker als Diäthylaminchlorhydrat. Bei der grossen Schwierigkeit, völlig reine Präparate von Piperidin zu erhalten, ist der letztere Befund immerhin noch fraglich.

Tabelle 27. Piperidinchlorhydrat in Wasser (V).
$c = 0{\cdot}085$ bis $0{\cdot}0022$ mol., $d = 0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
1·75	1995	2·54	1938	3·04	1893
2·03	1970	2·76	1920	3·24	1880
2·25	1955	2·95	1905	3·74	1847

Aus vorliegenden Messungen sowie sonstigen später mitzuteilenden Beobachtungen kann man somit schliessen, dass der durch den Eintritt von Alkylen in das Amin hervorgerufene Dämpfungseffekt (vorwiegend wahrscheinlich in einer Bandenverbreiterung bestehend) aufgehoben wird, falls sich durch den Eintritt eines Wasserstoffkerns in das Amin ein Zustand höherer Sättigung herstellt.

c) Säureamide. Der optische Effekt des Ersatzes eines indifferenten Methyls im Aceton durch die OH-Gruppe bestand in einer Verschiebung des Maximums der Carbonylgruppe nach kurzen Wellen unter gleichzeitiger Verstärkung der Extinktion. Die Einführung der NH_2-Gruppe an Stelle des Alkyls hat einen zunächst nicht ganz leicht zu interpretierenden Effekt im Gefolge.

[1]) Hergestellt aus gereinigtem Merckschen Diäthylamin durch Überführen in das Chlorhydrat und Umkristallisieren desselben.

1. In der Reihe der Säureamide einbasischer Fettsäuren haben wir nur das **Acetamid** ($CH_3.CO.NH_2$) gemessen. Zunächst absorbiert dieses sehr viel intensiver als Essigsäure (siehe Fig. 7), die Kurve weist bei etwa 205 mμ eine auffällige Richtungsänderung auf, die auf ein in dieser Gegend liegendes und der Carbonylgruppe zuzuordnendes

Tabelle 28. Acetamid in Wasser.
$c = 0·5$ bis $0·08$ mol., $d = 2$ cm bis $9·1\ \mu$.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
− 0·03	2415	1·78	2185	3·08	1987
+ 0·60	2337	2·05	2125	3·39	1958
1·15	2285	2·18	2090	3·62	1930
1·56	2220	2·38	2047	3·82	1900
1·70	2195	2·78	2010	4·03	1850

Band hindeutet. Der steile Verlauf der Kurve unterhalb 200 mμ dürfte dem Einfluss der Aminogruppe zuzuschreiben sein; das Absorptionsmaximum konnte nicht mit Sicherheit erreicht werden. Auf die sehr viel geringere Absorption der Aminoessigsäure im Gegensatz zum Acetamid wird im nächsten Kapitel einzugehen sein.

2. Von Derivaten der Kohlensäure untersuchten wir **Urethan** $NH_2.CO.OC_2H_5$ und **Harnstoff** $NH_2.CO.NH_2$. Es wurden reine Kahlbaumsche Präparate verwendet. In der Reihe:

$$CH_3O.CO.OCH_3 \rightarrow NH_2.CO.OCH_3 \rightarrow NH_2.CO.NH_2$$

wird die Absorption fortlaufend nach Rot verschoben (siehe Fig. 4); im kurzwelligen Gebiet erscheint die Extinktion wieder stark erhöht. Die Kurve des Harnstoffs weist auf ein unterhalb 180 mμ liegendes Band hin (siehe die letzten Werte der Tabelle 30).

Tabelle 29.
Urethan in Wasser (V).
$c = 2·00$ bis $0·00775$ mol.,
$d = 5$ bis $0·2$ cm.

log ε	λ	log ε	λ
− 1·08	2185	2·16	1925
+ 0·78	2037	2·59	1892
1·56	1972	2·89	1868

Tabelle 30.
Harnstoff in Wasser (V).
$c = 4·0$ bis $0·004$ mol.,
$d = 1$ bis $0·1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
− 0·82	2212	1·35	2037	3·48	1872
− 0·35	2175	2·35	1975	3·57	1855
+ 0·35	2125	2·75	1940	3·75	< 1810

III. Aminosäuren.

a) Nach Darlegung der Absorptionsverhältnisse der Carbonsäuren und Amine soll nunmehr auf das Verhalten der aliphatischen Aminosäuren eingegangen werden. Die bisherigen Messungen typischer

Säuren, wie Glycin, Alanin und anderer, erstrecken sich auf das Gebiet bis 220 mμ. Wir geben in der Tabelle 31 einen Auszug aus neueren Messungen an Glycin.

Tabelle 31. Glycin in Wasser.
$c = 1{\cdot}0$ bis $0{\cdot}0064$ mol., $d = 3$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
— 0·81	2416	± 0·00	2327	1·54	2060	2·64	1916
— 0·51	2385	0·60	2256	2·08	1950	2·80	1895
— 0·39	2371	0·87	2208	2·40	1925	3·19	1867

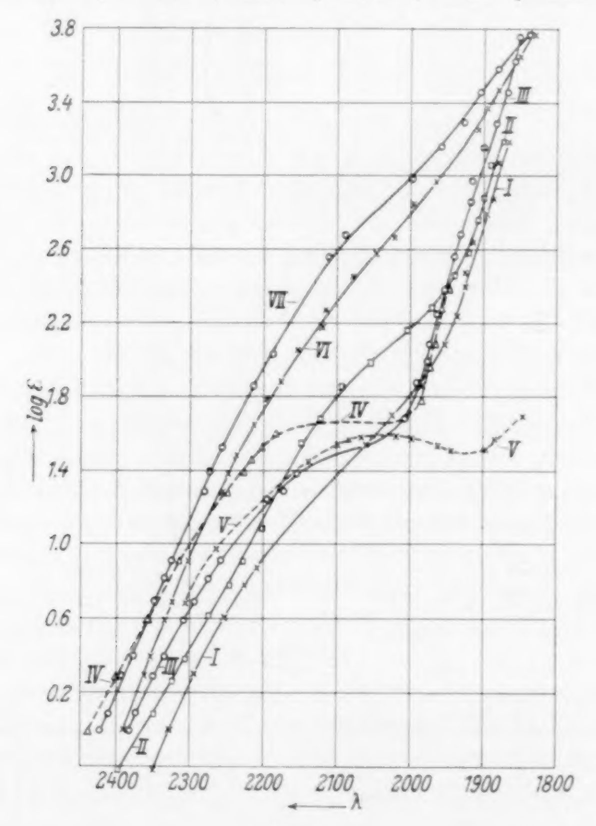


Fig. 8.

I × —— × Glycin. *IV* △ — — △ Alanin-Chlorhydrat.
II □ —— □ Alanin. *V* × — — × Essigsäure.
III ○ —— ○ Glycin-Chlorhydrat. *VI* × —— × Glycin-Natrium.
VII ○ —— ○ Alanin-Natrium. Sämtlich in Wasser.

Danach weist dessen Kurve (siehe Fig. 8) eine erhebliche Differenz gegenüber der Kurve der Essigsäure auf; das bei 204 mμ liegende Band der letzteren ist völlig verschwunden, bei etwa 210 mμ macht sich in der Kurve der Aminosäure nur eine Richtungsänderung bemerkbar. Unterhalb 205 mμ ist die Absorption der Essigsäure wesentlich schwächer, oberhalb dieses Wertes weist die Essigsäure viel kleinere Extinktionswerte auf. Es wurde schon früher darauf hingewiesen[1]), dass die anfängliche, viel schwächere Absorption nicht mit der Formel einer amidierten Essigsäure $NH_2.CH_2.COOH$ in Einklang zu bringen ist. Damals waren allerdings die Messungen nur bis zur Wellenlänge 220 mμ durchgeführt. Qualitativ sind die bei Glycin und anderen Aminosäuren erhaltenen Absorptionsresultate in Übereinstimmung mit der bekannten Auffassung von BJERRUM[2]) über die Konstitution aliphatischer Ampholyte, nach der diese in Lösung fast völlig in Form der Zwitterionen (Dipole), z. B. $^{\cdot}NH_3.CH_2.COO'$, vorhanden sind.

Mit dem Vorliegen eines Dipols in den freien Aminosäuren ist vor allem der Unterschied in der Absorption der Ampholyte und ihrer Alkalisalze verständlich. In letzteren, z. B. Glycinnatrium, liegt ein Anion vor, das sich von dem der Essigsäure durch die freie Aminogruppe unterscheidet, die, nach allen Analogien, die Absorption nach Rot verschiebt. In Übereinstimmung damit absorbiert das Natriumsalz des Glycins (Tabelle 32) sehr viel stärker als Natriumacetat (siehe Fig. 8).

Tabelle 32. Glycinnatrium in Wasser.
$c = 0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}002$ mol., $d = 2{\cdot}0$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (F)	log ε	λ (F)	log ε	λ (F)
−0·01	2390	1·48	2237	2·58	2048	3·37	1895
+0·91	2303	1·88	2175	2·97	1965	3·77	1830

Bei den Messungen am Quarzspektrographen wurde ein Überschuss von 0·5 Molen $NaOH$, am Fluoritspektrographen kein Überschuss verwendet[3]).

Die Säuresalze der Aminosäuren enthalten Kationen $^{\cdot}NH_3.R.COOH$; das von uns eingehend untersuchte Glycinchlorhydrat das Ion $^{\cdot}NH_3.CH_2.COOH$. Durch Aufnahme eines Wasserstoffkerns ist wahrscheinlich ein ähnliches Stickstoffoktett gebildet, wie es in

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1700. 1924. **61**, 212. 1928. [2]) N. BJERRUM, Z. physikal. Ch. **104**, 147. 1923. [3]) Als Vergleichslösung bei der photometrischen Bestimmung diente in diesen Fällen eine Lösung, die dem Überschuss an Base oder Säure entsprach.

den Ammoniumsalzen vorhanden ist. Entsprechend der letztgenannten Formel enthält das Ion die Carboxylgruppe, und diese Tatsache kommt auch im Spektrum des Salzes zum Ausdruck.

Die Lösung des Glycinchlorhydrats (siehe Tabelle 33), die zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse noch einen Überschuss von 0·5 Äquiv. Salzsäure enthielt[1]), zeigt deutlich eine Bandandeutung bei etwa 210 mμ (log $\varepsilon = 1·65$), d. h. bei ähnlichen Extinktionswerten wie Essigsäure. Wenn sich, verglichen mit Essigsäure, bei Glycinchlorhydrat, besonders von der Wellenlänge 203 mμ ab, eine starke Rotverschiebung der Absorption geltend macht (siehe Fig. 8), so dürfte das mit der Angliederung der $^{\cdot}NH_3$-Gruppe zusammenhängen. Auf die gleiche Ursache dürfte auch die beträchtliche Zunahme der Absorption des Chlorhydrats unterhalb 200 mμ zurückzuführen sein, denn wie die früheren Versuche bei NH_3 und $^{\cdot}NH_4$ erwiesen haben, tritt hier zwischen 180 und 190 mμ eine erhebliche Steigerung der ε-Werte ein.

Tabelle 33. Glycinchlorhydrat in Wasser[2]) (V) mit Überschuss von 0·5 Molen HCl. $c = 0·5$ bis 0·125 mol., $d = 2$ cm bis 16·8 μ.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
1·26	2195	1·86	1990	2·86	1917
1·38	2155	2·26	1965	3·29	1882
1·68	2008	2·56	1940	3·76	1850

b) Alanin und Derivate. In der Tabelle 34 geben wir eine Messungsreihe mit einem Kahlbaumschen Präparat, dessen Absorption mit der des wiederholt umkristallisierten Präparats übereinstimmte.

Tabelle 34. Alanin in Wasser.
$c = 0·5$ bis 0·0156 mol., $d = 2$ bis 0·1 cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
− 0·22	2400	1·68	2120	2·29	1970	2·76	1908
+ 0·38	2307	1·98	2055	2·46	1940	3·19	1870
1·09	2202	2·16	2005	2·59	1920		

Wie zu erwarten, zeigt Aminopropionsäure gegenüber Glycin deutliche Rotverschiebung; ob die im Gebiet 220 bis 200 mμ bei

[1]) Siehe Anm. 3, S. 205. [2]) Bei den Messungen am Fluoritspektrographen wurden Zersetzungen beobachtet; bei längerer Belichtungszeit, besonders bei kleinen Konzentrationen und Schichtdicken (log $\varepsilon = 2·5$ bis 3·8) trat starke Bläschenbildung auf. Deshalb wurde hier die Lösung jede Minute erneuert. Ferner wurden alle Messpunkte (siehe Fig. 8) wiederholt und unter veränderten Versuchsbedingungen festgelegt.

ersterer Säure auftretende relativ stärkere Absorption etwa mit einem geringeren Reinheitsgrade des Alanins zusammenhängt, liess sich nicht einwandfrei entscheiden. Im kurzwelligen Ultraviolett konnte bei beiden Säuren keine Andeutung eines Bandes nachgewiesen werden.

Wie die Tabellen 35 und 36 zeigen, ist auch die Absorption des Alaninnatriums und Chlorhydrats der der entsprechenden Glycinverbindungen analog (siehe Fig. 8).

Tabelle 35.
Alaninnatrium in Wasser[1]).
$c = 0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}00156$ mol.,
$d = 2$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
−0·01	2424	1·86	2213	3·16	1958
+0·69	2348	2·56	2112	3·46	1905
1·39	2272	2·98	1995	3·76	1832

Tabelle 36.
Alaninchlorhydrat in Wasser + 0·5 Mole HCl.
$c = 0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}05$ mol.,
$d = 2$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
−0·01	2439	1·78	1985	2·27	1960
+0·91	2314	1·96	1975	2·38	1950
1·46	2217	2·08	1968		

Die Kurve des Chlorhydrats weist bei etwa 212 mμ wieder deutliche Andeutung eines Bandes, und von etwa 209 mμ ab charakteristischen steilen Verlauf, den wir auf die Gegenwart der Ammoniumgruppe zurückführen.

Tabelle 37.
Valin in Wasser.
$c = 0{\cdot}25$ bis $0{\cdot}0158$ mol.,
$d = 1$ bis $0{\cdot}2$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
0·35	2332	1·68	2135	2·28	1978
0·91	2258	1·86	2115	2·46	1948
1·23	2205	1·98	2085	2·58	1928

Tabelle 38.
Leucin in Wasser.
$c = 0{\cdot}0456$ bis $0{\cdot}0228$ mol.,
$d = 10$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)	log ε	λ (V)
0·50	2330	1·30	2212	1·95	2137
0·72	2296	1·64	2167	2·30	2052
1·05	2245	1·82	2152	2·42	1983
—	—	—	—	2·60	1940
—	—	—	—	2·72	1920

c) Von höheren Aminosäuren wurden im kurzwelligen Gebiet noch α-Aminoisovaleriansäure (Valin): $(CH_3)_2.CH.\underset{NH_2}{CH}.COOH$ und

α-Aminoisocapronsäure (Leucin): $(CH_3)_2CH.CH_2.\underset{NH_2}{CH}.COOH$

gemessen (vgl. Tabelle 37 und 38).

[1]) Bei den Q-Messungen wurde ein Überschuss von 0·5 Molen $NaOH$ angewendet, bei den V-Messungen kein Überschuss.

Der Verlauf der Absorptionskurven ist der des Alanins analog. Wie die Kurven 1, 2 und 3 der Fig. 9 zeigen, ist den Aminosäuren eine in der Nähe von 210 mμ vorhandene Richtungsänderung in der Extinktionskurve eigentümlich; es liegt nahe anzunehmen, dass es sich hier um das der *CO.O*-Gruppe zukommende Band handelt, das der deformierten Carbonylgruppe zuzuordnen ist. Auch in der Kurve des Glycins ist diese Stelle, wenn auch nicht ganz so deutlich, ausgebildet.

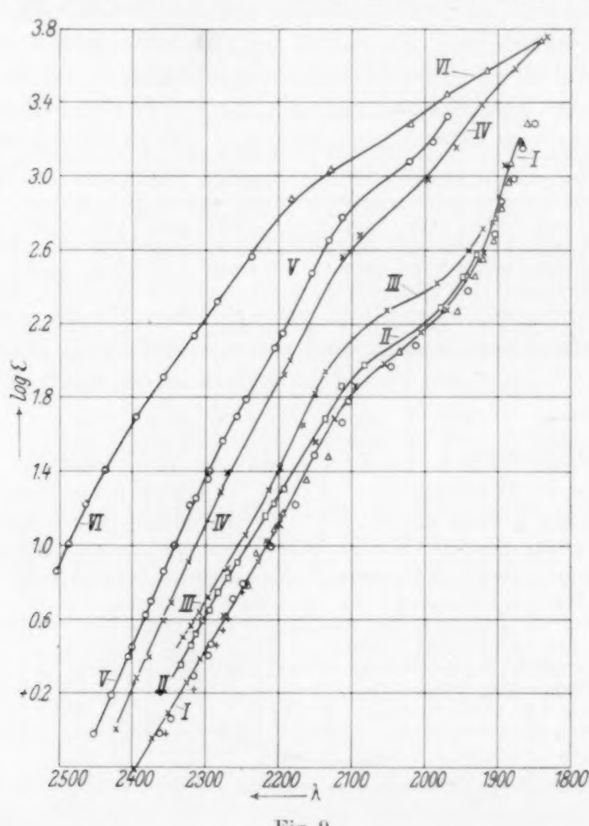


Fig. 9.

I { × — × Alanin.
○ ○ ○ Oxyprolin.
△ △ △ Piperidoessigsäure eigene Werte.
\+ + + Piperidoessigsäure Werte von VOLBERT.

II Valin.
III Leucin.
IV Alanin-Natrium.
V Oxyprolin-Natrium.

VI { Piperidoessigs. Natrium
○ ○ ○ Werte von VOLBERT.
△ △ △ eigene Werte.

Sämtlich in Wasser.

In diesem Zusammenhang sind noch einige Messungen an Aminosäuren, die am Stickstoffatom substituiert sind, zu erwähnen; so wurden frühere Untersuchungen an Piperidoessigsäure

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle N.CH_2.COOH$$

(mit tertiärem Stickstoffatom), auf das kurzwellige Gebiet ausgedehnt. Wie Tabelle 39 und Fig. 9 erkennen lassen, weichen die ε-Werte nicht

Tabelle 39.
Piperidoessigsäure in Wasser (V).
$c = 0\cdot50$ bis $0\cdot005$ mol., $d = 0\cdot1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
0·78	2245	2·05	2035	2·77	1905
1·08	2207	2·27	1955	3·07	1883
1·35	2162	2·45	1932	3·29	1860

Tabelle 40.
Piperidoessigsaures Natrium in Wasser (V).
$c = 0\cdot008$ bis $0\cdot0013$ mol., $d = 0\cdot1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
2·88	2185	3·27	2020	3·67	1852
3·05	2130	3·45	1970	3·74	1840
3·18	2098	3·58	1914		

wesentlich von denen der einfachen Ampholyte wie Alanin ab. Das ist zunächst überraschend mit Rücksicht auf die beträchtliche Vergrösserung des Moleküls durch die am Stickstoff befindliche Gruppe; die Tatsache wird aber einfach erklärt durch die Annahme, dass auch dieser Ampholyt dipolartig gebaut ist:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle \dot{N}H.CH_2.COO',$$

denn nach früher erwähnten Messungen (vgl. S. 202) erleidet auch die starke Absorption des Piperidins durch Salzbildung, d. h. durch Überführung in das Kation $(CH_2)_5.N^{\cdot}H_2$ eine ganz erhebliche Abschwächung.

In der Tabelle 40 sind die Extinktionswerte für das Natriumsalz der Piperidoessigsäure enthalten. Die Messungen ergänzen frühere, von Dr. Volbert für das langwellige Ultraviolett erhaltene Zahlen. Wie Fig. 9 erkennen lässt, hat die dem Dipol zukommende, sehr schwache Absorption eine ganz bedeutende Verstärkung und Verschiebung nach Rot erfahren; im Anion kommt der Einfluss der freien tertiären Aminogruppe stark zur Geltung.

In eine ähnliche Kategorie von Aminosäuren gehört α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin)

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad NH \\ CH_2-CH \diagup \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown COOH \end{array}$$

mit sekundärem Stickstoffatom, sowie das Oxyprolin, in dem ein Wasserstoffatom einer CH_2-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt ist[1]).

Tabelle 41. l-Prolin in Wasser.
$c = 0{\cdot}20$ bis $0{\cdot}025$-mol., $d = 2{\cdot}0$ bis $0{\cdot}1$ cm.

$\log \varepsilon$	λ (Q)	$\log \varepsilon$	λ (F)	$\log \varepsilon$	λ (F)
− 0·02	2362	1·48	2150	2·26	1955
+ 0·465	2292	1·86	2040	2·56	1920
1·00	2215	2·08	1993	2·68	1905

Die Absorptionsdaten des l-Prolins sind in Tabelle 41 in Auswahl gegeben; sie sind fast identisch mit den ε-Werten für Oxyprolin[2]), was bei dem geringen Einfluss einer Hydroxylgruppe innerhalb eines ziemlich grossen Moleküls nicht überrascht. Die Kurven der beiden Aminosäuren nehmen einen ganz ähnlichen Verlauf wie die des Alanins und der Piperidoessigsäure (siehe Fig. 9). Durch die Bildung eines Zwitterions ist der optische Effekt der sekundären Aminogruppe wieder ausgeschaltet. Prolin und Oxyprolin sind auch von ABDERHALDEN und ROSSNER[3]) etwa bis zur Wellenlänge 225 mμ gemessen worden. Die Extinktionskurve der zweiten Aminosäure stimmt gut mit der unserigen überein. Die Kurve des Prolins weist gegenüber der von uns erhaltenen eine Verschiebung um etwa 35 Å nach Rot auf. Die Differenz dürfte wahrscheinlich auf eine geringe Verunreinigung ihrer Präparate zurückzuführen sein, zumal die Autoren angeben, dass ihnen die Darstellung eines rein weissen Präparats nicht gelang.

Auch zwischen den Absorptionen des Prolin- und Oxyprolinchlorhydrats, die bis zur Wellenlänge 218 mμ durchgeführt wurden, ist nur ein geringer Unterschied vorhanden. Die Differenz beträgt im Mittel für gleiche ε-Werte nur 2 bis 3 Å. Die Absorptionen der

[1]) Proben dieser Säuren von ausgezeichneter Reinheit überliess uns Herr Prof. KAPFHAMMER, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten. [2]) Von einer Mitteilung der Zahlen möge abgesehen werden. [3]) E. ABDERHALDEN und E. ROSSNER, Z. physiol. Ch. **176**, 249. 1928.

Chlorhydrate (siehe Tabelle 42) sind gegenüber denen der Säuren im Gebiet $\log \varepsilon = 0·0$ bis $1·2$ um etwa 75 Å nach Rot verschoben. Etwas grösser sind die Unterschiede in den Extinktionswerten des Prolin- und Oxyprolinnatriums, die im langwelligen Ultraviolett gemessen wurden. Die Kurve des Oxyprolinsalzes ist gegenüber der des Prolinnatriums etwa 9 bis 10 Å nach kurzen Wellen verschoben. Tabelle 43

Tabelle 42.
Prolinchlorhydrat[1])
in Wasser (*Q*).
$c = 0·2$ mol.,
$d = 2$ bis $0·1$ cm.

$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
−0·02	2438	0·70	2338	1·29	2244
+0·19	2407	1·00	2296	1·49	2191
0·40	2377	1·09	2276		

Tabelle 43.
Oxyprolinnatrium[2])
in Wasser.
$c = 0·2$ bis $0·02$ mol.,
$d = 1$ cm bis $50\,\mu$.

$\log \varepsilon$	λ (*Q*)	$\log \varepsilon$	λ (*V*)	$\log \varepsilon$	λ (*V*)
+0·45	2397	2·48	2155	3·08	2020
1·00	2339	2·66	2135	3·20	1988
2·15	2195	2·78	2115	3·33	1968

enthält die bei ersterem Salz erhaltenen Messresultate; wobei im kurzwelligen Ultraviolett die schon öfter erwähnten Schwierigkeiten infolge Photolyse auftraten; oberhalb $\log \varepsilon = 2·8$ dürfte daher die Kurve unsicher sein. Kurve 5 in Fig. 9 zeigt in ihrem Verlauf einen bei etwa 210 mμ vorhandenen, wahrscheinlich der $CO.O$-Gruppe zuzuordnenden Knick. Beim Vergleich der Kurven der Natriumsalze des Oxyprolins und der Piperidoessigsäure fällt die besonders im langwelligen Gebiet vorhandene, geringere Absorption des Oxyprolinsalzes gegenüber der der Piperidoessigsäure auf (Kurven 5 und 6). Es handelt sich hier wahrscheinlich um Dämpfungseffekte, bedingt durch die Wirkung der im Anion der Salze vorhandenen freien sekundären und tertiären Aminogruppe. Wie schon früher festgestellt, wachsen diese Effekte in dem Masse, als die Wasserstoffatome des Stickstoffs durch Alkyle ersetzt sind.

d) Cystin und Derivate. Schliesslich wurde noch eine schwefelhaltige, physiologisch interessante Aminosäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, das Cystin, nach früherer Auffassung:

$$NH_2 . CH . CH_2 . S_2 . CH_2 \cdot CH . NH_2$$
$$\quad\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$COOH \qquad\qquad\qquad COOH.$$

[1]) 0·5 Äquiv. HCl im Überschuss. [2]) Ohne Überschuss an $NaOH$.

Die Verbindung ist schon von WARD[1]) und neuerdings[2]) von ABDERHALDEN untersucht worden, wir haben nur das Chlorhydrat und das Natriumsalz des Ampholyten gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen 44 und 45 enthalten. Die Kurven der beiden Salze (siehe Fig. 10) verlaufen annähernd parallel, und zwar ist diejenige des Chlorhydrats im langwelligen Ultraviolett um etwa 100, im kurzwelligen um etwa 60 Å gegenüber der des Natriumsalzes nach kurzen Wellen verschoben. Beide Kurven weisen einen deutlichen Wendepunkt bei etwa 250 mμ auf; ein weiterer, schwer feststellbarer Knick liegt im kurzwelligen Gebiet unterhalb 190 mμ. Gegenüber den Extinktionskurven der typischen aliphatischen Aminosäuren sind die Kurven der Cystinsalze stark nach Rot verschoben, eine Tatsache, auf die auch WARD aufmerksam machte. Nach ihm absorbieren die Cystinverbindungen etwa wie Phenylalanin. Diese starke Absorption

Tabelle 44.
Cystinchlorhydrat in Wasser.
$c = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}00125$ mol., $d = 1$ bis $0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Q)	log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
1·45	2935	2·45	2420	3·30	2128
2·17	2670	2·52	2316	3·38	2100
2·27	2640	2·65	2260	3·56	2032
2·38	2510	3·00	2170	3·68	1958

Tabelle 45.
Cystinnatrium in Wasser.
$c = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}00063$ mol., $d = 2$ bis $0{\cdot}1$ cm.
(Ohne Überschuss an $NaOH$).

log ε	λ (Q)	log ε	λ (Q)	log ε	λ (V)
1·30	3058	2·56	2375	3·48	2130
2·05	2818	2·70	2300	3·78	2030
2·30	2715	2·97	2238	3·96	1950
2·45	2560	3·22	2185	4·08	1900

deutet WARD durch die Annahme eines aus Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff gebildeten Sechsrings im Cystin, wofür er auch eine — wie uns scheint — völlig unmögliche Formel aufstellt. Zweifellos ist die verstärkte Absorption des Cystins durch die Anwesenheit der aliphatischen $-S-S$-Bindung zu erklären. Das wird besonders deutlich, wenn man die von uns[3]) früher erhaltene Kurve des Diäthyldisulfids (siehe Fig. 10) mit den Cystinkurven vergleicht. Erstere besitzt bei $\lambda = 248$ mμ ($\log \varepsilon = 2{\cdot}63$) ein deutliches Band, das der Bandandeutung in den Cystinsalzen nicht nur in bezug auf die Wellenlänge, sondern auch auf die Intensität entspricht; für Cystinchlorhydrat ist $\log \varepsilon$ etwa $2{\cdot}4$, für Cystinnatrium $\log \varepsilon$ etwa $2{\cdot}5$. Damit

[1]) FR. W. WARD, Biochem. J. **17**, 891. 1923. [2]) E. ABDERHALDEN und E. ROSSNER, Z. physiol. Ch. **178**, 156. 1928. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 311. 1932.

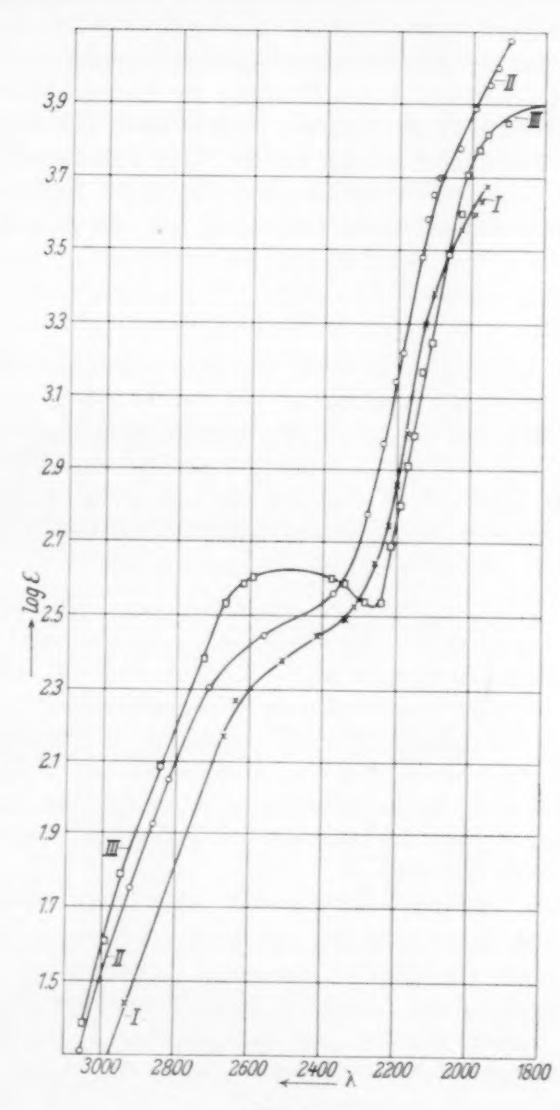


Fig. 10.

I × —— × Cystin-Chlorhydrat in Wasser.
II ○ —— ○ Cystin-Natrium in Wasser.
III □ —— □ Diäthyl-disulfid in Alkohol.

ist der langwellige Teil der Cystinsalzkurven eindeutig erklärt. Im kurzwelligen Ultraviolett $\lambda < 200$ mμ überlagern sich die der S_2- und der $CO.O$-Gruppe entsprechenden Eigenschwingungen, so dass in diesem Gebiet vorläufig auf eine Deutung der Kurve verzichtet wird. Über die Konstitution des gelösten Cystins lässt sich wegen seiner geringen Löslichkeit keine Aussage machen. Auf Grund gewisser Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt und anderes) dürfte das feste Cystin wie die anderen aliphatischen Ampholyte ein Dipol, entsprechend

$$S_2\begin{bmatrix} CH_2.CH.NH_3^{\cdot} \\ \quad\; | \\ \quad CO_2' \end{bmatrix}_2$$

sein[1]).

Zwischen den Kurven der früheren Beobachter, die nur bis zur Wellenlänge 225 mμ gemessen haben, und den unserigen sind kleinere Differenzen vorhanden; so ist die Kurve des Chlorhydrats von Ward unterhalb $\log \varepsilon = 2{\cdot}6$ etwas durchlässiger als die von uns erhaltene, schneidet dann aber sowohl diese wie die Kurve des Cystinnatriums. Die Kurven Abderhaldens weisen besonders im Gebiet der Bandandeutung (um 250 mμ) geringere Differenzen auf[2]).

e) Zur Konstitution der Aminosäuren. Qualitativ lassen sich manche Eigenschaften der aliphatischen Aminosäuren durch die vielfach erörterte Dipolformel $H_3N^{\cdot}.R.COO'$ erklären, nach der im Molekül zwei starr verbundene Ionen $-^{\cdot}NH_3$ und $-CO-O'$ vorhanden sind. Man könnte deshalb die Frage aufwerfen, in welchem Umfang sich die Absorption eines typischen Ampholyten wie $^{\cdot}NH_3.CH_2.CO_2'$ aus der Absorption der kationischen und anionischen Bestandteile additiv zusammensetzt, die einerseits im NH_4Cl und andererseits im CH_3COONa enthalten sind.

Wenn die Annahme annähernder Additivität berechtigt ist, müsste sich die Absorption der gemischten Lösungen $NH_4Cl + Na.CO_2CH_3$ von der des Glycins nur wenig unterscheiden. Wie aber schon ein oberflächlicher Vergleich zeigt, besteht zwischen der Absorption der beiden Systeme ein beträchtlicher Unterschied; denn schon die Absorption des Natriumacetats ist im Gebiet 220 bis 180 mμ wesentlich grösser als die des Glycins. Aus der hier nicht wieder-

[1]) Vgl. hierzu G. Blix, Z. physiol. Ch. **178**, 109. 1928. [2]) E. Abderhalden und E. Rossner, Z. physiol. Ch. **178**, 160. 1928. Die Autoren untersuchten Cystin und sein Chlorhydrat; wegen der sehr geringen Löslichkeit des ersteren, die gesättigte Lösung ist etwa $4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ mol., konnten wir am freien Ampholyten keine Messungen ausführen.

zugebenden graphischen Darstellung erkennt man, dass die durch Addition der ε-Werte für NH_4Cl und $NaOCOCH_3$ erhaltene Kurve besonders im Gebiet zwischen 190 und 200 mμ von der Glycinkurve differiert.

Diese Abweichungen von der Additivität sind zweifellos ein Massstab für die gegenseitige Beeinflussung der beiden Dipole $\dot{N}H_3$ und $CO.O'$ innerhalb des Moleküls des Ampholyten.

f) Anhang. Messungen an Kristallen der α-Aminosäuren. Im Anschluss an die früheren[1]) und in dieser Arbeit veröffentlichten Messungen an α-Aminosäuren haben wir Extinktionsmessungen an Kristallen von Glycin und α-Aminoisobuttersäure vorgenommen.

Als Ausgangsmaterialien dienten reinste Präparate; die Kristalle wurden durch langsames Verdunstenlassen der wässerigen Lösungen erhalten. Die Messung geschah nach der Methode von HENRI oder von WINTHER[2]), und wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

1. Glycinkristalle. Von dem monoklin kristallisierenden Glycin standen mehrere grosse Kristalle zur Verfügung, die sich sehr bequem parallel der Symmetrieachse (0 1 0)[3]) spalten liessen. Nach CURTIUS[4]) beträgt die Dichte des Glycins 1·1607, woraus sich die Molarität 15·46 berechnet. Die mit vier verschiedenen Kristallen erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 46 enthalten.

Tabelle 46. Glycinkristalle (*Q*).

$d = 0·1078$ cm		$d = 0·0730$ cm		$d = 0·0380$ cm		$d = 0·0215$ cm	
log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
−0·643	2411	−0·473	2383	−0·190	2348	+0·048	2328
−0·560	2393	−0·390	2375	−0·106	2333	0·141	2313
−0·432	2380	−0·263	2354	+0·020	2325	0·268	2305
−0·135	2335	+0·034	2316	+0·318	2290	0·565	2250

Eine andere Messung, die mit den übrigen übereinstimmt, wurde mit einem Kristall von $d = 0·0320$ cm ausgeführt.

2. α-Aminoisobuttersäure. Die monoklinen Kristalle dieser Säure fielen teilweise in völlig fehlerfreien Tafeln aus, die ohne weitere Bearbeitung gemessen werden konnten. Nach HAUSHOFER[5]) ist die grosse, vom Lichtstrahl durchsetzte Fläche parallel zur Basis (0 0 1). Die Dichte der Säure wurde von uns in Xylol bestimmt und betrug

[1]) H. LEY u. B. ARENDS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 212. 1928. [2]) C. WINTHER, Z. wiss. Phot. **22**, 125. 1923. [3]) A. SCHMELCHER, Z. Krist. **20**, 114. 1892. [4]) TH. CURTIUS, J. pr. Ch. **26**, 158. 1882. [5]) K. HAUSHOFER, Z. Krist. **6**, 140. 1882.

bei zwei verschiedenen Kristallen $D_4^{18} = 1{\cdot}2652$ und $1{\cdot}260$ (im Mittel $1{\cdot}263$), woraus sich eine Molarität von $12{\cdot}25$ berechnet. Die Messungen sind in der Tabelle 47 enthalten.

Tabelle 47. *α*-Aminoisobuttersäurekristalle.

$d = 0{\cdot}1045$ cm		$d = 0{\cdot}074$ cm		$d = 0{\cdot}0435$ cm	
log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
– 0·529	2420	– 0·295	2386	– 0·148	2380
– 0·445	2403	– 0·169	2378	– 0·065	2367
– 0·318	2394	+ 0·129	2327	+ 0·062	2354
– 0·021	2350	—	—	+ 0·360	2307

Die hier nicht wiedergegebene graphische Darstellung lässt eine ziemlich grosse Streuung der Messpunkte erkennen, was aber bei den Schwierigkeiten der Messungen ohne weiteres erklärlich ist. Ferner zeigt sich, dass in dem verhältnismässig nur kleinen Gebiet der Kristallmessungen (225 bis 242 mμ) die Übereinstimmung zwischen den Kurven der festen und gelösten Ampholyte immerhin gut ist. Man darf aus ihr den Schluss ziehen, dass die Ampholyte im Festkörper und in wässeriger Lösung in gleichen Zuständen, und zwar als Dipole vorhanden sind, wofür nach Pfeiffer[1]) der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in organischen Medien sprechen.

IV. Die Ausführung der Absorptionsmessungen

bis zur Wellenlänge 215 mμ geschah mit Hilfe eines Quarzspektrographen, teils nach der Methode von V. Henri, teils nach der Methode von Winther in der früher eingehaltenen Ausführung[2]). Messungen im Gebiet 215 bis 177 mμ wurden mit der schon beschriebenen Fluoritoptik[3]) ausgeführt. Der Apparat wurde wiederholt mit Wasserstoff ausgespült und auf weniger als 1 mm ausgepumpt. Als Belichtung diente der kondensierte Wolfram-Silberfunke; die Elektrodenstärke betrug etwa 3 mm. Die Entfernung des Funkens von der Küvette war etwa 1 cm. Die Küvette liegt dicht an der Verschlussplatte. Die Molarextinktion ε wurde berechnet mittels der Formel:

$$\varepsilon = \frac{p \cdot (\log t - \log t')}{c \cdot d}.$$

c und d sind Konzentrationen in Mol/Liter bzw. Schichtdicken in

[1]) P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1762. 1922. [2]) H. Ley und F. Volbert, Z. physikal. Ch. **130**, 308. 1927. [3]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 246. 1929.

Zentimeter. t und t' sind Belichtungszeiten für Lösung und Lösungsmittel. t' war meist 15 Sekunden, t lag zwischen 1 und 4 Minuten. Längere Belichtungszeiten anzuwenden, verbietet sich mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit vieler Stoffe im kurzwelligen Ultraviolett. Um diese Fehlerquelle möglichst unschädlich zu machen, wurden die Lösungen nach jeder Einzelbelichtung erneuert. Der SCHWARZSCHILDsche Faktor p wurde für die stets verwendeten Hauff-Extra-Rapid-Platten, die noch mit einem gereinigten Maschinenöl sensibilisiert wurden[1]), wie bei unseren früheren Messungen gleich Eins gesetzt. Die Berechtigung hierfür leiteten wir aus folgendem ab: Es wurden angestellt:

a) Messungen (I) nach V. HENRI an Kaliumnitrat in Wasser mit Hilfe des Quarzspektrographen bei $c = 0·29$ bis $0·029$ mol. und Schichtdicken von 1 cm bis 50 μ zwischen $\lambda = 236$ und 217 mμ. Der Plattenfaktor p wurde hier gleich 0·93 gesetzt.

b) Messungen (II) nach V. HENRI mit Hilfe des Vakuumspektrographen an Kaliumnitratlösungen $c = 0·029$ mol, $d = 50\ \mu$.

Messungen I.

$\log \varepsilon$	2·397	2·587	2·840	3·082	3·335	3·462	3·539	3·587	3·698	3·763
λ	2358	2339	2317	2280	2250	2230	2218	2207	2185	2170

Messungen II.

$\log \varepsilon$	3·618	3·730	3·794	3·837	3·872	3·905	3·919
λ	2210	2190	2160	2140	2130	2112	2120
	1820	1830	1860	1878	1883	1887	1908

Im Gebiet der Überschneidung lassen sich die Messungen II mit I in verhältnismässig gute Übereinstimmung bringen, falls man p für die Vakuummessungen ~ 1 setzt. Die Messungen I stimmen bis zu der Extinktion $\log \varepsilon = 3$ befriedigend mit denen von SCHEIBE[2]) an Natriumnitrat überein; bei höherer Extinktion sind die Abweichungen etwas grösser. Das Maximum der kurzwelligen Bande des NO_3'-Ions, das nach unseren Messungen ziemlich symmetrisch gebaut ist, finden wir bei 201 mμ, während es nach SCHEIBE bei etwa 192 mμ und etwas höheren Extinktionswerten liegt.

[1]) Siehe dazu Z. physikal. Ch. (B) **6**, 246. 1929. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926.

Zu den Kristallmessungen diente folgende Apparatur: Auf einem kleinen, auf Schienen laufenden Wägelchen sind zwei mit kreisrunden Löchern von 2 bis 4 mm Durchmesser versehene Metallblenden befestigt. Vor der einen Blende (a) wird die Kristallplatte befestigt, das Loch der anderen Blende (b) bleibt entweder frei oder wird mit einem Quarzplättchen verschlossen. Das durch b fallende Licht wird mit Hilfe eines Drahtnetzes von bekanntem Lichtdurchlass messbar geschwächt. Durch Verschieben des Wägelchens konnten die beiden Blenden abwechselnd vor den Spalt gebracht werden.

Der durch die Reflexionsverluste bedingte Fehler fällt praktisch fort, wenn vor die beiden Blendenöffnungen die gleichen Kristalle verschiedener Dicke d_1 und d_2 angebracht werden, wobei $d_1 > d_2$, und der durch den dünneren Kristall gehende Lichtstrahl messbar geschwächt wird. Bei diesem Versuch mit zwei Kristallen von Glycin war $d_1 = 0{\cdot}061$, $d_2 = 0{\cdot}015$ cm, die wirksame Schichtdicke somit 0·046 cm. Die folgenden Zahlen sind Mittelwerte zweier Messungen. Sie stimmen mit den früher (Tabelle 49 und 50) gegebenen Werten überein[1]):

log ε	– 0·104	– 0·273	– 0·189	– 0·063	+ 0·007
λ	2345	2352	2344	2338	2325

Schliesslich sind in folgender Tabelle Versuche an Kristallen von α-Aminoisobuttersäure mitgeteilt, bei denen der Lichtstrahl des Vergleichsspektrums einmal durch eine zwischengeschaltete Quarzplatte (λ_1), das andere Mal direkt durch die Blendenöffnung geschickt wurde (λ_2). Die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze. ($d = 0{\cdot}0817$ cm):

log ε	λ_1	λ_2
– 0·422	2400	2403
– 0·339	2394	2396
– 0·212	2381	2383
+ 0·086	2338	2337

Für Messungen im anfänglichen SCHUMANN-Gebiet spielt aus naheliegenden Gründen die Reinigung der Präparate eine wesentlich wichtigere Rolle als im langwelligen Ultraviolett. Bei festen Stoffen lässt sich dieser für das kurzwellige Gebiet notwendige Reinheitsgrad meist unschwer durch Kristallisation erreichen; es ist aber häufig

[1]) Bei denen sich im Vergleichsstrahlengang ein Quarzplättchen befand.

äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, Flüssigkeiten durch blosse fraktionierte Destillation für den genannten Zweck zu reinigen, falls die spurenweise vorhandenen Verunreinigungen hohe Extinktionswerte aufweisen, wie unsere Beobachtungen an Diäthylcarbonat, Aminen und anderen gezeigt haben[1]; wir bestätigen damit Erfahrungen von anderer Seite. Das Absorptionsspektrum im kurzwelligen Ultraviolett scheint uns ein bisweilen sehr geeignetes Kriterium zur Prüfung eines extrem hohen Reinheitsgrades bestimmter Präparate zu sein; doch wird man wohl nur in Ausnahmefällen, etwa für gewisse physikalische und biologische Zwecke, von dieser Methodik Gebrauch machen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Förderung dieser grössere Mittel beanspruchenden Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

[1]) Siehe auch Beobachtungen an Dimethylsulfat und anderen. (Z. physikal. Ch. (B) **15**, 311. 1931.)

Münster, Chemisches Institut der Universität.
Februar 1932.

Über die hochverdünnten Flammen von Natriumdampf mit den Cadmiumhalogeniden und Zinkchlorid.

Von

E. Horn, M. Polanyi und H. Sattler.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 32.)

Die Messungen der Lichtausbeuten dieser Flammen führen zu ihrer Einordnung unter „Typus II". Die Absolutwerte der Lichtausbeuten sind viel geringer als bei $HgCl_2$ und $HgBr_2$. Unter sich sind sie über den Bereich einer Zehnerpotenz abgestuft. Die Annahme unseres Mechanismus führt zu einer Festsetzung der Energien der 1. und 2. Bindungsstufe der Cd-Halogenide und des $ZnCl_2$.

Es wurde schon früher[1]) gelegentlich beobachtet, dass Na-Dampf mit $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ bei Erzeugung einer hochverdünnten Flamme eine D-Linienluminescenz hervorbringt. Schwierigkeiten experimenteller Natur haben die Ausdehnung dieses Befundes und seine quantitative Erfassung bisher verhindert. Es schien jedoch geboten, nach dieser Richtung weiter vorzudringen, weil die Erfassung dieser weiteren Fälle eine interessante Ergänzung der Befunde versprach, die über die $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Flammen vorliegen. Es fragte sich insbesondere, ob jene Flammen einen ähnlichen Mechanismus haben wie diese, und welche Schlüsse man daraus für die Bindungsenergien der einzelnen Halogenverbindungsstufen ziehen kann.

Versuchsanordnung und Versuchsführung.

Für die Erzeugung der Flammen musste eine Anordnung geschaffen werden, welche die Einführung des Dampfes schwer flüchtiger Halogensalze in die Flammenzone in regelbarem Strom ermöglicht. Hierzu dient das kleine Verdampfungsgefäss G, dessen Form aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Das Gefäss schliesst sich an das Düsenrohr D an und ist durch die Platte P nach oben abgeschlossen. Das Halogen-

[1]) H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **13**, 711. 1925.

salz befindet sich in der kreisförmigen Rinne *R*. Durch die Heizung des Rohrabschnittes *III* wird im Verdampfungsgefäss die Temperatur geregelt, welche durch das von oben in das Rohr *F* eingeführte Thermoelement kontrolliert wird.

Rohrabschnitt *II* wird auf einer etwas höheren Temperatur als Abschnitt *III* gehalten, um eine Kondensation des Halogeniddampfes in dem entsprechenden Teil der Düse und des Reaktionsrohres zu verhindern. Die zwischen dem *Na*-Ofen und der Zone *II* befindliche Zone *I* erhält eine besondere Heizung, um die Versuche, bei denen die Reaktionszone überheizt wird, ausführen zu können, ohne die Temperatur des Natriums zu beeinflussen.

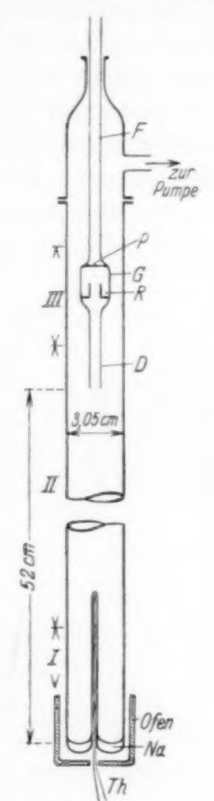


Fig. 1. Versuchsanordnung für Erzeugung hochverdünnter Flammen schwerflüchtiger Halogenide.

Vor Beginn der Versuche wurde ausser der üblichen Destillation des Natriums auch noch das Halogensalz durch Heizung des Rohrabschnitts *III* gasfrei gemacht. Im Falle des $ZnCl_2$ wurde das Salz geschmolzen und bis zur völligen Abgabe des hydrolytisch abgespaltenen HCl geheizt. Die zweckmässige Länge der Düse und der passende Temperaturbereich der Zone *III* musste für jede Substanz durch besondere Vorversuche festgelegt werden. Im übrigen entsprach die Versuchstechnik und die Auswertung der Resultate den schon in früheren Arbeiten[1]) mitgeteilten Verfahren. Als besondere Vorsichtsmasregel bei der Messung der nur verhältnismässig geringen Lichtstärken der Chemiluminescenz wurde eine dauernde Kontrolle des Stromes der Vergleichslampe eingeführt.

Messungsergebnisse.

Bei Betrachtung von Düsenflammen und Flammen im einfachen Rohr, die man mit den *Cd*-Salzen und auch $ZnCl_2$ erzeugt, ergibt sich ein gleiches Bild der Licht- und Niederschlagsverteilung wie bei

[1]) M. Polanyi und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 30. 1928.

den entsprechenden *Hg*-Halogenidflammen. Wir haben uns daher damit begnügt, diese Verteilung durch einige Messungen auch noch quantitativ zu belegen. Das Ergebnis, wie es Fig. 2 und 3 zeigt, ergibt tatsächlich ein Bild, wie es dem „Typus II" entspricht, nämlich praktisch gleiche Breite von Licht- und Niederschlagskurve. Auch der Absolutwert dieser Breite ist mit 5 bis 6 cm nicht anders als bei den bisherigen Beispielen dieser Art von Flammen. Dies entspricht also einer bei etwa jedem Stoss erfolgenden Umsetzung.

Das Hauptgewicht wurde auf die Bestimmung der Lichtausbeute gelegt und dabei noch besonders auf die Frage, die in den bisherigen

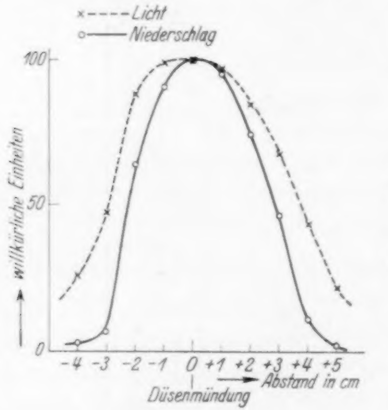


Fig. 2.
Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme von $Na + Cd\,Cl_2$.

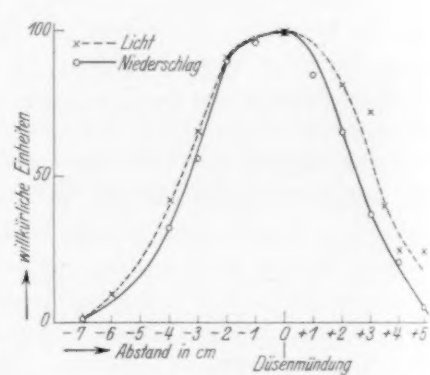


Fig. 3.
Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme von $Na + CdJ_2$.

Arbeiten nicht in den Vordergrund getreten war, wie die Lichtausbeute einer Düsenflamme bei gegebener Temperatur des flüssigen Natriums von der zugeführten Menge des Halogenids abhängt.

Zwischen der grossen Lichtausbeute der Düsenflamme und der viel kleineren der Flamme im einfachen Rohr besteht nämlich ein kontinuierlicher Übergang, so dass man verschiedene Substanzen nicht recht vergleichen kann, ohne sich davon zu überzeugen, in welcher Weise die Umsatzgrösse die Lichtausbeute beeinflusst. Dazu kommt noch, dass wir ein besonderes Interesse daran hatten, den Vergleich unserer Flammen mit den Flammen bisher bekannter Art soweit als möglich auszudehnen, und uns gerade der Einfluss der Umsatzgrösse aus später noch ersichtlichen Gründen besonders interessant erschien.

Die Messungen der Lichtausbeute von $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2 in Abhängigkeit vom Umsatz sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Temperatur des flüssigen Natriums und damit der Sättigungsdruck desselben ist durchweg konstant, nämlich 300° C. Variiert wurde die auf der Abszisse aufgetragene Umsatzmenge durch entsprechende Temperierung des Rohrabschnitts *III*. Der Umsatz wurde stets bis zu der Höhe verfolgt, wo die Flamme sich von der Düse ablöst und in die düsenlose (einfache) Flamme übergeht. Die mit × bezeichneten

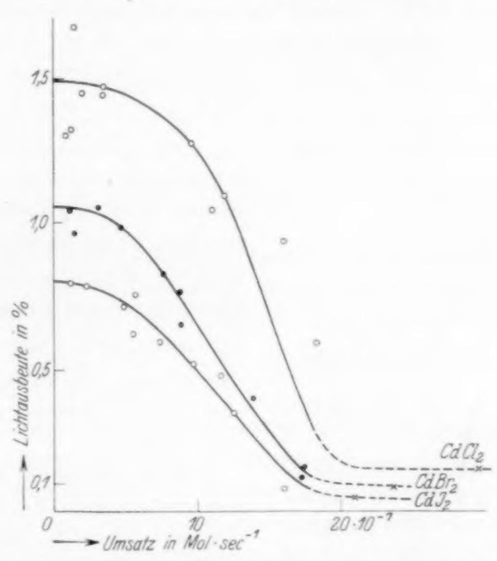


Fig. 4. Lichtausbeute der $Na + Cd$-Halogenidflammen in Abhängigkeit vom Umsatz. Temperatur des flüssigen Natriums konstant = 300°.

Messpunkte beziehen sich auf derartige Flammen, die etwa 10 cm unterhalb der Düsenmündung brannten. Wie leicht verständlich, muss der Umsatz, bei dem der durchgehende Natriumdampfstrom gerade verzehrt wird, unabhängig von der Art des Halogenids und lediglich von der Entfernung der Flamme von der Natriumoberfläche abhängig sein. Bei $CdBr_2$, CdJ_2 sowie bei dem später zu besprechenden $HgCl_2$ erhielten wir denn auch für den Umsatz der einfachen Flammen etwa den gleichen Wert von ungefähr $20 \cdot 10^{-7}$ Mol/sec. Bei $CdCl_2$ erscheint nach den Messergebnissen die düsenlose Flamme bei diesem Wert des Umsatzes noch nicht erreicht, doch kann hier in der Bestimmung des Umsatzes ein Fehler von 10 bis 15% vorliegen, da die technischen

Schwierigkeiten bei Erzielung hoher Umsätze dieses schwerflüchtigen Salzes erheblich sind. Bei der Zeichnung der Kurve in Fig. 4 haben wir auf diesen Fehler Rücksicht genommen.

Man sieht, dass der Abfall der Lichtausbeutekurven von den kleinen Umsätzen, wo die Flamme als reine Düsenflamme brennt, zu der düsenlosen Flamme bei den verschiedenen Substanzen in ähnlicher Weise erfolgt. Die für die Düsenflamme geltenden Grenzwerte scheinen ausreichend gesichert. Sie betragen für $CdCl_2$ 1·5 %, für $CdBr_2$ 1 % und für CdJ_2 etwa 0·8 %. Die Lichtausbeuten der düsenlosen Flammen betragen für jede Substanz etwa ein Zehntel dieses Wertes, nämlich für $CdCl_2$ 0·15 %, für $CdBr_2$ 0·1 % und für CdJ_2 0·05 %.

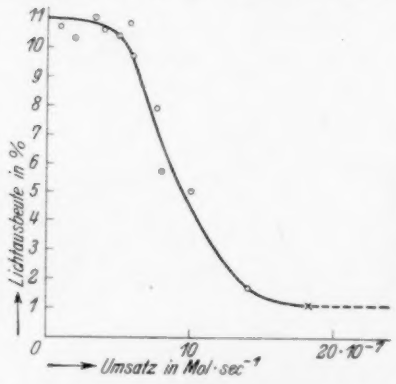


Fig. 5. Lichtausbeute der $Na + HgCl_2$-Flamme in Abhängigkeit vom Umsatz. Temperatur des flüssigen Natriums konstant = 300°.

Zum Vergleich ist in derselben Apparatur auch die Lichtausbeutekurve von Sublimat bestimmt worden. Die Messungsergebnisse sind in Fig. 5 enthalten. Auch hier hat man einen ähnlichen Abfall von der Düsenflamme zur düsenlosen Flamme, und zwar sinkt die Lichtausbeute von 11 % auf 1·1 %.

Wir erkennen hiermit, dass der Abfall der Lichtausbeute bei wachsendem Partialdruck der Cadmiumhalogenidverbindungen einen ganz ähnlichen Verlauf nimmt wie beim Sublimat, dass jedoch der Absolutwert der Lichtausbeuten wesentlich geringer als bei $HgCl_2$ ist. Bei $CdCl_2$ ist er etwa siebenmal geringer und fällt über $CdBr_2$ zu CdJ_2 noch weiter auf etwa die Hälfte davon ab.

Ein weiterer starker Abfall erfolgt beim Übergang zu $ZnCl_2$, dessen Chemiluminescenz daher sehr schwierig zu messen ist. Drei Messungen, von denen die eine (mit * bezeichnete) bei Überhitzung der Reaktionszone erfolgte, ergaben bei den Umsätzen $7·6 \cdot 10^{-7}$, $6·2 \cdot 10^{-7}$ und $6·2 \cdot 10^{-7}$ Lichtausbeutewerte von 0·15, 0·28* und 0·24 %. Das ist etwa der vierte Teil des CdJ_2- oder der fünfzigste Teil des $HgCl_2$-Wertes. Die Ausdehnung der Versuche auf $ZnBr_2$ und ZnJ_2 erschien mit den gegenwärtigen Mitteln nicht durchführbar.

Zum Vergleich unserer Flammen mit den früher untersuchten wurden auch einige Versuche über den Einfluss der Überhitzung auf die Reaktion ausgeführt. In dieser liegt ein scharfes Unterscheidungsmerkmal zwischen den Flammen vom „Typus I" und „Typus II". Während erstere durch die Überhitzung erheblich abgeschwächt werden, weil dabei die Na_2-Moleküle, die für die Lichtanregung ausschlaggebend sind, zum Zerfall gebracht werden, ist die Überhitzung auf letztere ohne Einfluss, weil es hier für die Lichterzeugung nur auf das atomare Na ankommt.

Die Überhitzung der Reaktionszone konnte bei unseren Flammen nicht in erheblichem Masse erfolgen, da die Temperatur dieser Zone schon von vornherein sehr hoch gehalten werden musste. Ausserdem musste darauf Rücksicht genommen werden, dass durch eine zu starke Erhöhung der Temperatur der Zone *II* eine Rückwirkung auf Zone *III* erfolgte.

Die Überhitzungsversuche unserer Na-Halogenidflammen wurden so ausgeführt, dass zunächst bei einer bestimmten Temperatur der Reaktionszone die Lichtintensität der Luminescenz gemessen, dann die Temperatur der Zone *II* um 50 bis 100° erhöht und nochmals die Lichtstärke bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Lichtmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die Überhitzung der Reaktionszone keinen merklichen Einfluss auf die Lichtstärke der Flammen ausübt. Die geringen Zunahmen der Intensität dürften auf eine Erhöhung der Temperatur des Verdampfungsgefässes durch die nicht ganz vermeidbare Einwirkung der Überhitzung der Zone *II* zurückzuführen sein. Die Luminescenz der Cd- und Zn-Halogenidflammen beim Überhitzen verhält sich damit ebenso wie diejenige der Flammen vom „Typus II". Das gleichartige Verhalten beweist deshalb, dass auch hier nur der atomare Anteil des Na-Dampfes für die Anregung der D-Linienluminescenz massgebend ist.

Tabelle 1.

Reaktion	Temperatur in Grad	eff. H. K.	Temperatur in Grad	eff. H. K.
$Na + CdCl_2$ . . .	470	0·021	520	0·025
$Na + CdBr_2$ . .	440	0·0185	520	0·0190
$Na + CdJ_2$ . . .	350	0·0173	450	0·0179
$Na + ZnCl_2$ . . .	385	0·0062	455	0·0072

In früheren Arbeiten ist stets auch noch die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Na-Dampfdruck untersucht worden. Bei unseren Flammen konnten wir solche Messungen nicht ausführen, weil die Lichtausbeute zu gering ist.

Reaktionsmechanismus und Bindungsfestigkeit.

Wir wollen zunächst zeigen, dass die oben beschriebenen hochverdünnten Flammen nach dem Schema aufgefasst werden können, das in früheren Arbeiten[1]) als „Typus II" angeführt und für die $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Flammen sichergestellt worden ist. Danach würde die Reaktion in zwei Stufen,

$$Na + MeHl_2 = NaHl + MeHl \quad \text{(Primärreaktion)},$$
$$Na + MeHl = NaHl + Me \quad \text{(Sekundärreaktion)},$$

verlaufen, und das bei der Sekundärreaktion entstehende $NaHl$ würde durch Übertragung eines entsprechenden Anteils der chemischen Energie auf ein Na-Atom dieses anregen. Die Bedingung für die Möglichkeit dieses Reaktionsmechanismus ist, dass 1. die Primärreaktion ohne nennenswerten Energieaufwand vonstatten geht und 2., dass die Sekundärreaktion mindestens die Anregungsenergie von Na im Betrag von 48·5 kcal liefert. Wenn die Bildungswärme des gasförmigen Na-Halogenids q beträgt, so muss für die Bindungsenergien Q_1 und Q_2 der beiden Halogenbindungsstufen,

$$MeHl + Hl = MeHl_2 + Q_1$$
$$Me + Hl = MeHl + Q_2,$$

$Q_1 \leq q$, $Q_2 \leq (q - 48{\cdot}5)$ gelten. Dabei ist $q_{NaCl} = 95$ kcal, $q_{NaBr} = 83{\cdot}5$ kcal und $q_{NaJ} = 68{\cdot}5$ kcal. Die obige Bedingung ist für $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erfüllt, da auf Grund optischer Daten für $HgCl_2$ $Q_1 = 72$, $Q_2 = 32$ und für $HgBr_2$ $Q_1 = 62$, $Q_2 = 25$ bestimmt worden sind.

Wenn dieser Mechanismus für unsere Fälle Geltung hat, lassen sich die Bindungsenergien der einzelnen Valenzstufen von $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 und $ZnCl_2$ weitgehend einengen.

Dazu ist zunächst die Kenntnis der Gesamtbildungswärmen der Halogenide im gasförmigen Zustand aus den freien Atomen beim abso-

[1]) H. Ootuka und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) 1, 62. 1928. H. Ootuka, Z. physikal. Ch. (B) 7, 407. 1930.

luten **Nullpunkt nötig. Die Berechnung dieser Werte aus thermischen** Daten[1]) ergab:

1. $Cd + 2\,Cl = CdCl_2 + 126$ kcal,
2. $Cd + 2\,Br = CdBr_2 + 105$ „ ,
3. $Cd + 2\,J \;= CdJ_2 \;+ \;\; 76{\cdot}5$ „ ,
4. $Zn + 2\,Cl = ZnCl_2 + 141{\cdot}5$ „ .

[1]) Die Bildungswärmen Q der Halogenide kann man durch folgende Summation berechnen. Es sei z. B. für CdJ_2 bei $T = 0$:

$$\begin{aligned} [Cd] + [J_2] &= [CdJ_2] + q_1 \\ (Cd) &= [Cd] \quad\;\; + q_2 \\ (J_2) &= [J_2] \quad\;\;\; + q_3 \\ (J) + (J) &= (J_2) \quad\;\; + q_4 \\ [CdJ_2] &= (CdJ_2) - q_5 \\ \hline (Cd) + (J) + (J) &= (CdJ_2) + q_1 + q_2 + q_3 + q_4 - q_5 . \end{aligned}$$

q_1 berechnet sich folgendermassen:

$$q_1 = q_T + \int_0^T c_{[Cd]} \cdot dT + \int_0^T c_{[J_2]} \cdot dT - \int_0^T c_{[CdJ_2]} \cdot dT .$$

Es bedeuten hierbei $c_{[Cd]}$, $c_{[J_2]}$, $c_{[CdJ_2]}$ die spezifischen Wärmen von festem Cd, J_2 und CdJ_2. Da $c_{[CdJ_2]}$ nicht bekannt ist, haben wir die Messungen der spezifischen Wärme eines analog gebauten Moleküls, und zwar des $PbCl_2$ hierfür eingesetzt. Die Daten für q_2, q_3 und q_4 wurden aus dem LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen. Die Berechnung für q_5 wurde wie folgt durchgeführt:

$$q_5 = \lambda_T + \int_0^T c_{[CdJ_2]} \cdot dT - \int_0^T c_{(CdJ_2)} \cdot dT .$$

λ_T für $T = 650$ wurde aus der Dampfdruckkurve bestimmt. Für $c_{(CdJ_2)}$ wurden die Werte des ebenfalls dreiatomigen Gases CO_2 benutzt.

In entsprechender Weise wurden die Bildungswärmen von $CdCl_2$, $CdBr_2$ und $ZnCl_2$ berechnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

	$CdCl_2$ kcal	$CdBr_2$ kcal	CdJ_2 kcal	$ZnCl_2$ kcal
q_1	91·1	74·1	47·4	99·0
$+ q_2$	27·5	27·5	27·5	32·2
$+ q_3$	—	7·7	15·1	—
$+ q_4$	57·7	45·2	35·2	57·7
$- q_5$	50·5	49·5	48·7	47·4
$= Q$	125·8	105·0	76·5	141·5

Damit ergibt sich

1. für $CdCl_2$: $79 < Q_1 < 95$
$47 > Q_2 > 31$,

2. für $CdBr_2$: $70 < Q_1 < 83{\cdot}5$
$35 > Q_2 > 21{\cdot}5$,

3. für CdJ_2: $57 < Q_1 < 68{\cdot}5$
$20 > Q_2 > 8$,

4. für $ZnCl_2$: $Q_1 = 95$
$Q_2 = 46{\cdot}5$.

Der Spielraum der Bindungsenergien erstreckt sich für die Cadmiumsalze über etwa 10 kcal; für $ZnCl_2$ ist praktisch kein Spielraum vorhanden.

Aus dem Befund[1]), dass *Cd* und *Zn* eine Aufspaltung des Cl_2-Moleküls bewirken können, wobei der Energiebedarf für die Reaktion $Cd + Cl_2 = CdCl + Cl$ auf 12 kcal und für die Reaktion $Zn + Cl_2 = ZnCl + Cl$ auf 8 kcal geschätzt wurde, wäre zu schliessen:

1. für $CdCl_2$: $Q_2 \geqq 46$,
2. für $ZnCl_2$: $Q_2 \geqq 50$.

Das ist innerhalb der Fehlergrenzen mit den obigen Ergebnissen vereinbar. Sie führen also dazu, den wirklichen Wert von Q_2 an die obere Grenze des oben als zulässig berechneten Intervalls festzusetzen.

Nicht vereinbar sind unsere Intervalle der Bindungsenergien mit den Schätzungen, die H. Sponer[2]) aus optischen Daten für *CdBr* und *CdJ* gewonnen hat. Danach sollte die Bindungsfestigkeit für *CdBr* 60 kcal und diejenige für *CdJ* 32 kcal betragen. Die Verfasserin legt jedoch selbst diesen Schätzungen nur geringen Wert bei, da die Zuordnung der betreffenden Spektren wenig gesichert ist. Dass die Werte für *CdBr* (und für das ebenfalls angeführte *ZnJ*) nicht stimmen können, sieht man schon daraus, dass $Q_2 > Q_1$ sein würde.

Für die angenommene Gleichheit des lichtanregenden Mechanismus mit dem der Quecksilberhalogenidflammen spricht die Tatsache, dass der Abfall der Lichtausbeute bei steigendem Umsatz — also beim Übergang von der Düsenflamme zur einfachen Flamme — in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Dieser Abfall ist

[1]) H. v. Hartel und M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. **24**, 606. 1928.
[2]) H. Sponer, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 425. 1931.

in früheren Arbeiten ohne eingehendere Begründung auf die Abnahme des Partialdruckes des Natriumdampfes zurückgeführt worden. Die hier zuerst ausgeführte quantitative Feststellung des Effekts zeigt jedoch, dass die Abschwächung des Lichtes im überwiegenden Masse nicht dem verringerten *Na*-Druck, sondern dem zugleich erfolgenden Anstieg des Partialdruckes des anderen Reaktionsteilnehmers zuzuschreiben ist. Man ersieht dies aus Fig. 6, in der die Fig. 5 nochmals eingetragen ist, und zwar sind als Abszissen die *Na*-Partialdrucke an der Düsenmündung (p_d) genommen[1]). Zum Vergleich ist in der Figur gestrichelt die von OOTUKA und SCHAY (loc. cit.) stammende Kurve für die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom *Na*-Partialdruck eingezeichnet. Man erkennt ohne weiteres, dass die Verminderung des Partialdruckes die tatsächliche Abschwächung nicht zu erklären vermag. Deshalb nehmen wir an, dass es sich um eine Auslöschung handelt, bei der die angeregten *NaHl*-Moleküle durch Zusammenstösse mit *Hg*-Halogenidmolekülen ihre Energie verlieren und somit für die Anregung der *Na*-Atome ausscheiden.

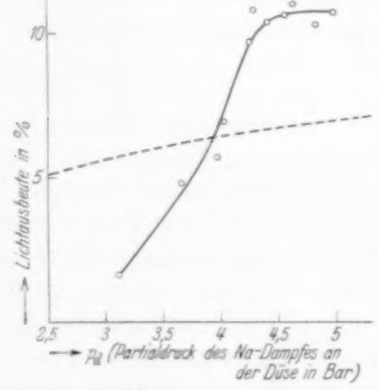


Fig. 6. Darstellung der in der Fig. 5 gezeigten Lichtausbeutemessungen in Verbindung mit den berechneten Partialdrucken des *Na*-Dampfes an der Düse. Die gestrichelte Kurve zeigt zum Vergleich die von OOTUKA und SCHAY ermittelte Abhängigkeit der Lichtausbeute vom *Na*-Partialdruck.

Bei der angenommenen Einordnung der angeführten Reaktionen in das Schema des „Typus II" bleibt es unerklärt, worauf die viel geringere Lichtausbeute im Vergleich zu den Flammen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ zurückzuführen ist. Wir können nur annehmen, dass dieser Unterschied auf der stofflichen Verschiedenheit beruht. Man könnte dabei vermuten, dass diese in erster Linie darin liegt, dass die Energie $q-Q_2$, welche bei der sekundären Reaktion frei wird, in unseren Fällen nur ganz knapp über den für die Anregung von *Na* notwendigen Betrag von 48·5 kcal liegt und somit die Anregung nur in den verhältnismässig seltenen Fällen erfolgen kann, wenn die Energie fast

[1]) Berechnet nach M. POLANYI und G. SCHAY, loc. cit.

vollständig in Schwingungsenergie des entstehenden *Na-Hl*-Moleküls verwandelt und dann wieder weiter fast vollständig auf ein *Na*-Atom übertragen wird. (Ausserdem könnte die leichtere Masse des *Cd*- und *Zn*-Atoms gegenüber *Hg* in dieser Richtung wirken, doch können wir darüber noch nichts aussagen.) Jedenfalls findet die Annahme einer stofflich bedingten Änderung der Lichtausbeute auch im Bereich unserer eigenen Ergebnisse eine wesentliche Stütze, indem auch innerhalb derselben eine erhebliche Abstufung der Lichtausbeute auftritt, für die man sicher nicht jedesmal verschiedene Reaktionsmechanismen verantwortlich machen kann.

Andere Erklärungsmöglichkeiten.

Es bleibt noch übrig zu bedenken, ob und wie man etwa unsere Befunde in anderer als der hier ausgeführten Weise erklären kann.

Bei dem vorgeschlagenen Mechanismus wird die Anregung des *Na*-Atoms aus der Energie nur eines Elementarprozesses geschöpft. Man könnte aber auch denken, dass die Anregungsenergie durch Zusammenwirkung von zwei Elementarprozessen geliefert wird. Am einfachsten erschiene es, hierfür Dreierstösse anzunehmen, bei denen zwei in der Sekundärreaktion entstandene *NaHl*-Moleküle ihre Energie auf ein *Na*-Atom übertragen. Solche Dreierstösse sind aber zu selten und scheiden damit von der Betrachtung aus. Es bleibt also nur eine stufenweise Anregung möglich, für die man verschiedene Wege ins Auge fassen kann:

1. Es könnten zwei energiereiche *NaHl*-Moleküle einen stabilen Komplex $[NaHl]_2$ bilden und dieser dann auf ein *Na*-Atom treffen und es anregen.

2. Es könnte beim Zusammenstoss von zwei energiereichen *NaHl*-Molekülen ein Übergang erfolgen derart, dass das eine der beiden sich noch um die Energie des anderen bereichert. Ein so angereichertes *NaHl*-Molekül könnte dann die Anregung des *Na*-Atoms bewirken.

3. Es könnte die chemische Energie aus der Primärreaktion in das entstehende Monohalogenid (also *CdCl*, *CdBr*, *CdJ*, *ZnCl*) übergehen, und die hier angehäufte Energie in der Sekundärreaktion zusammen mit der Wärmetönung derselben auf das entstehende *NaHl*-Molekül übergehen, so dass für die Anregung des *Na*-Atoms die Summe der Energien der Primär- und Sekundärreaktion zur Verfügung stände.

Bei allen diesen Vorstellungen über den Anregungsmechanismus wäre es nicht nötig, dass die Sekundärreaktion allein 48·5 kcal frei-

machte, so dass die Schlüsse, die wir hinsichtlich der Energien der einzelnen Bindungsstufen gezogen haben, hinfällig würden.

Angesichts der Übereinstimmung unserer Lichtausbeutekurven mit der des Sublimats können wir jedoch diesen Vorstellungen der stufenweisen Anregung nur eine geringe Wahrscheinlichkeit beimessen. Namentlich müsste bei Annahme stufenweiser Anregung gemäss 1. oder 2. die Chance für das Zusammentreffen von zwei *NaHl*-Molekülen bei steigendem Umsatz vergrössert werden, und somit die Lichtausbeute vom Umsatz Null ab mit Null beginnend dem Umsatz proportional ansteigen. Hierfür fehlt aber in unseren Kurven jede Andeutung. Am ehesten könnte noch die unter 3. genannte Möglichkeit in Frage kommen. Doch wäre dann zu erwarten, dass der Auslöschungseffekt, dem der Abfall der Lichtausbeute beim Übergang von der Düsenflamme zur einfachen Flamme zuzuschreiben ist, sich in doppelter Weise auswirkt: Es würde dann nämlich nicht nur das Endprodukt von der Auslöschung betroffen werden, sondern es müsste auch der Prozess der Energiehäufung gestört werden durch Zusammenstösse des energiereichen Monohalogenids, das in der Primärreaktion entsteht. Die Experimente zeigen aber, dass der Auslöschungseffekt bei den *Cd*-Halogeniden nicht grösser ist als bei Sublimat, wo (nach der optisch bestimmten Grösse $q - Q_2$, welche die Anregungsenergie um etwa 16 kcal übertrifft) anzunehmen ist, dass die Anregung allein durch die Sekundärreaktion bewirkt wird.

Der mögliche Einwand, dass die geringere Lichtausbeute unserer Reaktionen auf eine Abweichung von dem $HgCl_2$-Mechanismus hinweist, wird durch den Umstand hinfällig, dass ja auch innerhalb unserer Versuchsreihe grosse Verschiedenheiten der Lichtausbeute vorkommen, so dass man (wenn man nicht jedesmal einen anderen Mechanismus annehmen will) um die Annahme einer stofflich bedingten Abstufung doch nicht herumkommt.

Wir sind also der Ansicht, dass die hier bestehenden Reaktionen dem „Typus II" angehören, und somit unsere obigen Schlussfolgerungen über die Bindungsenergien zulässig sind. Eine eindeutige Entscheidung kann aber noch nicht getroffen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Lichtausbeutekurven der $Na + Cd$-Halogenidflammen bei wachsendem Partialdruck des Halogenids und fallendem Partialdruck des *Na* in der Flamme, also beim Übergang von Düsenflammen zu

einfachen Flammen sowie (zum Vergleich) die entsprechende $HgCl_2$-Kurve sind gemessen worden. Sämtliche Kurven sind einander ähnlich, wodurch die Einordnung der Cadmiumhalogenidflammen in den „Typus II" begründet erscheint.

2. Die Lichtausbeuten der *Cd*-Halogenidflammen betragen 1·5 % ($CdCl_2$), 1 % ($CdBr_2$) und 0·8 % (CdJ_2), für $ZnCl_2$ ist der Wert $\sim$ 0·2 %, während man für $HgCl_2$ 11 % erhält. Diese starke Abstufung führen wir auf die stofflich bedingte Verschiedenheit der Energieübertragung in den Elementarprozessen zurück.

3. Licht- und Niederschlagsverteilungskurven stimmen miteinander überein. Die Reaktionen verlaufen annähernd bei jedem Stoss. Die Überhitzung der Reaktionszone lässt das Licht unbeeinflusst. Dies steht alles mit „Typus II" im Einklang.

4. Unsere Erklärung des Flammenmechanismus zieht eine Festsetzung der Bindungsenergien für *CdCl*, *CdBr*, *CdJ* und *ZnCl* nach sich.

Quantitative Verfolgung einer Isomerisation mittels des Raman-Effekts.

Von

H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch und **A. Pongratz.**

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 3. 32.)

Mit Hilfe eines besonders lichtstarken Spektrographen der Firma Zeiss, der die Expositionszeit für eine Raman-Aufnahme von etlichen Stunden auf einige Minuten herabzusetzen gestattet, gelingt es, den freiwilligen Übergang von trans-Dibromäthylen in den cis-trans-Gleichgewichtszustand spektrographisch zu „filmen". Aus der aus den Spektrogrammen photometrisch ermittelten Intensitätsänderung der zum trans- bzw. cis-Körper gehörigen Raman-Linien sind die Geschwindigkeitskonstanten der stattgefundenen Isomerisation berechenbar.

Wir berichten im folgenden über einen Versuch, den zeitlichen Verlauf einer Isomerisation qualitativ und quantitativ dadurch zu verfolgen, dass mit Hilfe des Raman-Effekts das Schwingungsspektrum der Substanz in den einzelnen Phasen der Umwandlung aufgenommen wird. Die Möglichkeit, den Vorgang gewissermassen zu „filmen", war durch die Verwendung eines sehr lichtstarken Spektrographen von Zeiss und durch die Wahl einer geeigneten Versuchssubstanz (Dibromäthylen) gegeben. Im Verhältnis zur Geschwindigkeit, mit der sich trans-Dibromäthylen durch Isomerisation dem Gleichgewicht des cis-trans-Gemisches nähert, waren die nötigen Expositionszeiten von 2 Minuten zur Erzielung einer durchexponierten Raman-Aufnahme hinreichend klein, um als „Momentaufnahme" gelten zu können.

1. Die Versuchssubstanz. Für die Darstellung des Dibromäthylen-Isomerengemisches standen uns 4 kg symmetrisches Tetrabromäthan dank dem überaus freundlichen Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, zur Verfügung. Bezüglich der Arbeitsweise (Herstellung des Isomerengemisches nach den Angaben von R. Anschütz, Trennung der Isomeren mit Hilfe binärer Alkoholmischungen nach dem Vorgang von H. van de Walle) verweisen wir auf unsere XVI. Mitteilung[1]: „Über das Raman-Spektrum organischer Substanzen (cis-trans-Isomerie)."

---

[1]) Ber. Wien. Akad. **140**, 647. 1931.

Nachzutragen ist die Feststellung, dass die alkoholischen Lösungen der getrennten Isomeren nahezu unverändert monatelang haltbar sind; z. B. siedete das Gemisch trans-Dibromäthylen + abs. Alkohol am 7. Juli 1931 bei 74·5° bis 74·8° (728 mm) und am 19. Dezember 1931 zum grössten Teil bei 75·2° bis 75·5° (744 mm); auf 760 mm umgerechnet, geben beide Werte den Kp. 75·6° bis 75·9°. Auf diese Beständigkeit der binären Mischungen gründet sich die fraktionierte Destillation mit Hilfe von Kolonnenapparaten.

Alle Geräte (Glaskolben, Trichter, Gefäss für die RAMAN-Aufnahme) wurden zunächst sorgfältig mit Alkohol und Äther gereinigt und 1 Stunde bei 100° getrocknet, um hartnäckig anhaftende Feuchtigkeitsüberzüge, insbesondere von den Innenflächen des Aufnahmegefässes, zu entfernen; anderenfalls entstehen beim Eingiessen der Substanz leicht Trübungen, die eine sehr störende klassische Streuung und damit ein Spektrum mit zu starkem kontinuierlichem Untergrund verursachen. Vom Augenblick der Fällung der alkoholischen trans-Dibromäthylenlösung mit Wasser wurde die Zeit gestoppt; die darauffolgenden Manipulationen (Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium, zweimaliges Filtrieren durch das gleiche Filter) beanspruchten rund 10 Minuten, worauf das gefüllte Aufnahmerohr sofort in die RAMAN-Apparatur eingeführt und damit der intensiven Bestrahlung durch das Licht der als Erreger dienenden Quecksilberdampflampe ausgesetzt wurde.

2. Die RAMAN-Apparatur. Lichtquelle: *Hg*-Lampe für Gleichstrom mit 8 cm langem Leuchtkörper und etwa 1200 Kerzen Leuchtstärke. Aufnahmerohr: Inhalt 22 cm^3 bei 13 cm Länge, von denen $6\,^1/_2$ cm der Bestrahlung ausgesetzt waren. Lampe und Rohr werden von einem elliptischen Spiegel umschlossen, das Rohr ist wassergekühlt[1]). Als Spektralapparat diente der grosse Zeisssche Spektrograph mit FÖRSTERLINGschem Prismensystem[2]) und Kollimator von 30 cm Brennweite; an Stelle der zu dieser Apparatur gehörigen Kamera mit Fernrohrobjektiv von 85 cm Brennweite wurde eine von Zeiss gelieferte Spezialkamera mit $F = 12$ cm und der relativen Öffnung 1:1·9 verwendet. Sie gab ganz ausgezeichnete Resultate; die Bildkrümmung ist praktisch Null, die Linienkrümmung zwar vorhanden, aber nicht störend. Die Verkleinerung des Spaltbildes auf etwa $^1/_3$ bewirkt, dass

---

[1]) Vgl. die Beschreibung der Apparatur z. B. in Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930. [2]) Vgl. Zeiss, Mess 260 b.

auch bei einer Spaltbreite von 0·15 mm die Linien hinreichend schmal sind. Die Länge des Spektrums zwischen der *Hg-k-* und *Hg-a*-Linie ($\lambda = 4047$ bis 5791 Å) beträgt auf der Platte 21 mm. Unter den oben angegebenen Beleuchtungsverhältnissen und bei 0·15 mm Spaltbreite ergaben sich bei 4 Sekunden Expositionszeit die ersten Spuren von RAMAN-Linien, bei 16 Sekunden ein noch sehr unterexponiertes, aber bereits fast vollständiges RAMAN-Spektrum des Dibromäthylengemisches. Da in unserem Falle auch die zu Beginn des Versuchs noch sehr schwachen Linien des sich bildenden cis-Körpers unter Vermeidung des Gebiets der Unterexposition (vgl. weiter unten) zu erfassen waren, wählten wir 2 Minuten als Expositionszeit.

3. Die Aufnahmen. Unmittelbar nach Einbringen des aus der konservierenden Alkoholmischung isolierten trans-Körpers in die RAMAN-Apparatur wurde mit den Aufnahmen begonnen. Doch zeigte es sich später, dass die ersten Spektren für die quantitative Auswertung zu viel Untergrund aufwiesen; vermutlich infolge Schlierenbildung bei dem anfänglich raschen Reaktionsverlauf. Jede Platte enthielt einige Streuspektren und einige Intensitätsmarken, die mit Hilfe eines vor den Spalt zu schlagenden totalreflektierenden Prismas ohne Änderungen an der Apparatur gedruckt werden konnten; dazu wurde eine Vergleichslampe mit kontinuierlichem Spektrum verwendet, deren Licht durch einen rotierenden Sektor im Strahlengang messbar geschwächt werden konnte. Die Marken dienten zur Kontrolle der Plattenemulsion und zur Herstellung einer Schwärzungskurve, da die Kenntnis des linearen Bereichs derselben für die Auswertung nötig ist. Die Versuchsbedingungen wurden für die Dauer des Versuchs möglichst konstant gehalten; *Hg-* und Vergleichslampe wurden mit Akkumulatoren betrieben und Spannung und Stromstärke dauernd kontrolliert. Ebenso wurde bei der Entwicklung der Platten sorgfältig auf Konstanz von Temperatur, Entwickler, Entwicklungszeit geachtet. Übrigens ist die verwendete Berechnungsart so, dass die völlige Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen keine ausschlaggebende Rolle spielen kann. Die Platten mit Streuspektren und Marken, wurden im MOLLschen Mikrophotometer ausgemessen und die so erhaltenen Kurven bildeten die Grundlage der Auswertung.

4. Die Auswertung der Mikrophotogramme. Fig. 1 gibt eine Zusammenstellung passend gewählter Ausschnitte aus solchen Photogrammen, um zunächst das Ergebnis qualitativ zu demonstrieren. Sie betreffen den Spektralteil, der die von der *Hg-e*-Linie des blauen

Quecksilbertripletts ($\lambda = 4358$ Å) erregten und nach der roten Seite des Spektrums verschobenen RAMAN-Linien enthält. Die von der *Hg-k*-Linie erregten RAMAN-Linien sind für die vorliegenden Zwecke nicht günstig, da sie grösstenteils durch Überdeckungen mit von *i* erregten STOKESschen oder von *e* erregten Anti-STOKESschen Linien bezüglich der Intensität gefälscht werden; sie wurden im weiteren nicht verwendet. Die in Fig. 1 mit T bzw. C bezeichneten Linien gehören zum trans- bzw. zum cis-Körper, wie aus Aufnahmen an in Alkohol konservierten getrennten Isomeren (loc. cit., Nr. 1) bekannt ist. Die mit A bezeichnete Linie gehört zur $C=C$-Frequenz, die beiden Isomeren gemeinsam ist; auch Aufnahmen bei grosser Dispersion

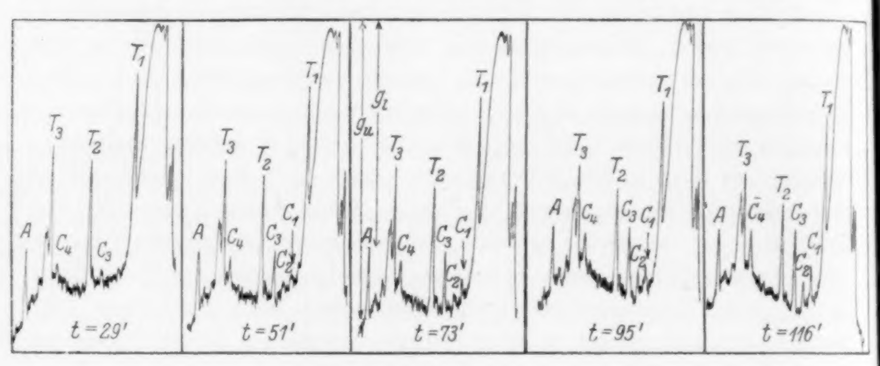


Fig. 1.

(grosse Kamera des Zeissschen Apparats mit der Dispersion von etwa 12 Å/mm) liessen noch keine Aufspaltung dieser Linie erkennen. Man entnimmt aus Fig. 1, wie die Länge der T-Linien mit zunehmender Zeit t und Isomerisation ab-, die Länge der C-Linien zunimmt, während die Länge der A-Linie keinen Gang mit der Zeit aufweist.

Die quantitative Verwertung geht aus von den für jede Linie zu bestimmenden Werten g_l und g_u, das sind die Abstände von Linienspitze und Linienbasis (= Höhe des Untergrunds) von der Stelle maximaler Schwärzung (vgl. Fig. 1); letztere ist auf jedem Photometerblatt durch einige ohne Belichtung hergestellte „Nullmarken" gegeben. Ist I_0 die beim Photometrieren auf die Platte fallende Lichtintensität, I die durchgelassene, so ist allgemein $G = C \cdot I$, wenn C die Galvanometerempfindlichkeit misst. Die Opazität ist $O = \frac{I_l}{I} = \frac{C I_0}{G}$; liegt diese Opazität im linearen Teil der Gradatationskurve $O = f(M)$, wobei M

die die Plattenschwärze hervorrufende Lichtmenge ist, dann gilt $O = a + bM$, worin a und b von Emulsion, Wellenlänge und Entwicklung abhängen. Im speziellen Falle ist die Opazität o, die die Linie hätte, wenn kein Untergrundlicht mitgewirkt hätte,

$$o = o_l - o_u = CI_0 \left(\frac{1}{g_l} - \frac{1}{g_u}\right) = b\,(m_l - m_u) = bm;$$

diese der RAMAN-Linie zugehörige Lichtmenge m ist also:

$$m = \frac{CI_0}{b}\left(\frac{1}{g_l} - \frac{1}{g_u}\right) = \frac{CI_0}{b}\cdot\frac{1}{g}, \text{ wenn } \frac{1}{g} = \frac{1}{g_l} - \frac{1}{g_u}.$$

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die sich nun für die Ausrechnung bieten, wurde wegen der starken Streuung der gemessenen Werte $\frac{1}{g}$ und wegen der infolgedessen wünschenswerten Mittelbildung der folgende Weg gewählt: Wird im gleichen Spektrum der zur $C = C$-Frequenz (Linie A in Fig. 1) gehörige Wert $\frac{1}{g_0}$ bestimmt, dann liefert das Verhältnis beider Zahlen den von Photometereigenschaften unabhängigen Wert $\frac{m}{m_0} = \frac{b_0 g_0}{bg}$. Andererseits entstehen diese Lichtmengen m dadurch, dass n Moleküle jener Substanz, zu der die Linie gehört, mit einem der Linie (molekularen Schwingungsform) eigentümlichen „Streuvermögen" s auf die Intensität i der erregenden Hg-Linie ansprechen; für die $C = C$-Frequenz ist die Gesamtzahl N der Moleküle einzusetzen, weil an ihr cis und trans beteiligt sind (vorausgesetzt wird dabei, dass s_0 für cis und trans den gleichen Wert hat). Daher:

$$\begin{aligned} m &= n \cdot s \cdot i \\ m_0 &= N s_0 \cdot i \end{aligned} \qquad \frac{m}{m_0} = \frac{b_0 g_0}{bg} = \frac{ns}{Ns_0}.$$

Das Verhältnis ist auch unabhängig von Variationen der Lichtstärke bei der Exposition. Die für dieses Verhältnis gewonnenen Zahlen sind in Tabelle 1 eingetragen; bei genauerem Zusehen wird man finden, dass die Streuung der Zahlenwerte noch immer sehr gross ist, insbesondere bei den schwachen und nur ungenau auswertbaren Linien des sich neu bildenden cis-Körpers.

Tabelle 1.

	$t =$	$25^1/_2$	28	36	$39^1/_2$	47	50	58	$61^1/_2$	69
cis	$e - 370$	—	0·163	0·143	0·242	0·182	0·348	0·217	0·269	0·255
	$e - 462$	—	0·189	0·128	—	0·101	0·223	0·251	0·232	0·227
	$e - 579$	0·275	0·256	0·342	0·535	0·752	0·634	0·916	0·750	0·890
	$e - 1148$	0·301	0·267	0·249	0·283	0·471	0·397	0·472	0·383	0·550
trans	$e - 217$	15·16	15·93	11·95	14·13	13·22	12·53	11·86	10·95	10·77
	$e - 744$	3·72	3·57	2·93	3·53	3·28	2·99	3·04	2·58	2·69
	$e - 1241$	4·40	4·26	3·62	4·06	3·53	3·52	3·57	3·10	3·25

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	$t=$	72	$79^1/_2$	83	91	$93^1/_2$	101	105	$112^1/_2$	∞
cis	$e-370$	0·456	0·321	0·372	0·386	0·421	0·372	0·391	0·403	0·542
	$e-462$	0·220	0·152	9·359	0·375	0·340	0·361	0·306	0·277	0·548
	$e-579$	0·930	0·983	1·105	1·151	1·188	1·219	1·116	1·100	1·888
	$e-1148$	0·456	0·668	0·640	0·572	0·524	0·671	0·701	0·634	0·956
trans	$e-217$	9·24	8·98	9·45	8·28	9·50	7·48	6·93	5·82	3·00
	$e-744$	2·44	2·43	2·29	2·15	2·13	2·02	1·88	1·65	0·90
	$e-1241$	3·09	3·05	2·93	2·55	2·57	2·67	2·32	2·10	1·13

Es wurden nun die Angaben von je zwei zeitlich benachbarten Platten (z. B. für $t=25^1/_2$ und 28 Minuten) gemittelt; der Mittelwert gilt für einen mittleren Zeitpunkt (also z. B. für $t=26^3/_4$ Minuten). Eine weitere Mittelbildung wird durch folgenden Vorgang ermöglicht: Bezeichnet man die $\frac{m}{m_0}$-Werte, die für $t=\infty$ gefunden werden — an einer viele Wochen alten cis-trans-Gleichgewichtsgemenge beobachtet — mit $\frac{m^*}{m_0^*}$, dann gilt analog wie oben:

$$\frac{m^*}{m_0^*}=\frac{b_0\,g_0^*}{b\,g^*}=\frac{n^*s}{N s_0}\,.$$

Das Doppelverhältnis

$$\frac{m}{m_0}\Big/\frac{m^*}{m_0^*}=\frac{g_0}{g}\Big/\frac{g_0^*}{g^*}=\frac{n}{n^*}$$

wird unabhängig vom Streuvermögen s, das eine weitere Mittelbildung in Tabelle 1 verbot. In Tabelle 2 sind die errechneten Werte dieses Doppelverhältnisses zusammengestellt. Wenn auch im Vergleich mit sonst zu erzielenden Messgenauigkeiten die Schwankungen wie bei allen photographischen Methoden so auch hier noch recht beträchtlich sind, so liefern die nun erhältlichen Mittelwerte doch schon Zahlen, die verwendbar sind.

Tabelle 2.

	$t=$	$26^3/_4$	$37^3/_4$	$48^1/_2$	$59^3/_4$	$70^1/_2$	$81^1/_4$	$92^1/_4$	103	$112^1/_2$
cis	$e-370$	0·299	0·358	0·489	0·449	0·656	0·648	0·743	0·704	0·744
	$e-462$	0·346	0·234	0·296	0·442	0·408	0·468	0·652	0·608	0·506
	$e-579$	0·141	0·232	0·364	0·441	0·482	0·553	0·620	0·618	0·583
	$e-1148$	0·297	0·278	0·454	0·448	0·526	0·684	0·573	0·718	0·663
	Mittel	0·271	0·276	0·401	0·445	0·518	0·588	0·647	0·662	0·624
trans	$e-217$	5·19	4·36	4·30	3·62	3·36	3·07	2·97	2·41	1·94
	$e-744$	4·07	3·61	3·50	3·14	2·87	2·62	2·35	2·18	1·84
	$e-1241$	3·84	3·40	3·12	2·95	2·81	2·65	2·27	2·22	1·86
	Mittel	4·37	3·79	3·64	3·24	3·01	2·78	2·53	2·27	1·88

5. **Die Berechnung der Isomerisationskonstanten** $k = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$, $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$. Werden mit dem Index 1 die zum trans-Körper, mit dem Index 2 die zum cis-Körper gehörigen Molekülzahlen n pro Kubikzentimeter zur Zeit t und n^* zur Zeit $t = \infty$ sowie die Geschwindigkeitskonstanten λ versehen und bedeuten $N = n_1 + n_2 = n_1^* + n_2^*$ die Gesamtzahl der Moleküle, und $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ die Summe der Geschwindigkeitskonstanten, dann findet man aus dem Ansatz:

$$\frac{d n_1}{dt} = -\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d n_1}{dt}\right)_{t=\infty} = 0$$

leicht die folgenden bekannten Ausdrücke:

$$\ln\left(\frac{n_1}{n_1^*} - 1\right) = \ln k - \lambda t \qquad -\ln\left(1 - \frac{n_2}{n_2^*}\right) = \lambda t \qquad \ln \frac{\frac{n_1}{n_1^*} \cdot \frac{n_2^*}{n_2} + k}{\frac{n_1}{n_1^*} \cdot \frac{n_2^*}{n_2} - 1} = \lambda t.$$

Die Mittelwerte der Tabelle 2 werden zur graphischen Darstellung dieser drei Funktionen im logarithmischen Massstab ($\log_{10}$) für die Fig. 2 verwendet. Die in den Kurven *I* und *II* vorhandenen Abweichungen für $t = 103$ und $112^1/_2$ verschwinden bei der Kombinierung beider Kurven zur Kurve *III*.

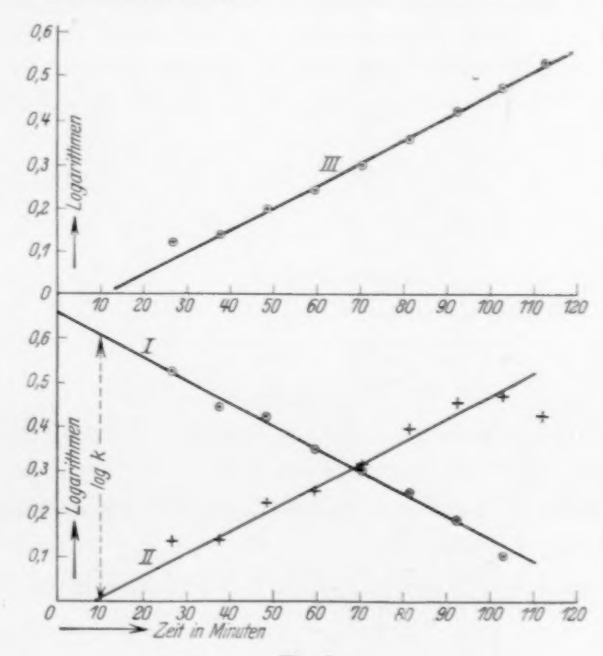


Fig. 2.

Aus dieser Darstellung folgt: Als Anfangspunkt der Zeitzählung ist offenbar $t = 10$ Minuten zu wählen, d. h. die Umwandlungsgeschwindigkeit muss durch die *Hg*-Bestrahlung stark vergrössert worden sein. Damit dürfte es vielleicht zusammenhängen, dass sich aus Kurve *I* der Wert $k = 4$, also $\frac{n_2^*}{n_1^*} = \frac{80}{20}$ ergibt, während H. VAN DE WALLE hierfür $\frac{67}{33}$ findet. Für λ findet man in reziproken Minuten $\lambda = 0.00217$, also $\lambda_1 = 0.00174$, $\lambda_2 = 0.00043$.

Es war ursprünglich unsere Absicht, denselben Versuch von der cis-Form ausgehend, zu wiederholen und durch geeignete Massregeln die Versuchsgenauigkeit zu vergrössern. Jedoch hatten wir dabei zweimal Unglück; da wir glauben, durch das hier Mitgeteilte bereits zur Genüge gezeigt zu haben, dass die Beobachtungsmethode grundsätzlich für den angestrebten Zweck geeignet ist, so schien uns das noch Erreichbare nicht mehr im Einklang mit der Mühe und Zeit, die auf die dritte Herstellung des cis-Körpers hätte verwendet werden müssen. Die mitgeteilten Zahlenwerte an sich scheinen uns von geringem naturwissenschaftlichem Interesse; wohl aber glauben wir, dass in manchen Fällen, wo andere Methoden versagen oder wo ein genauerer Einblick in das Geschehen bei solchen Umwandlungen gewünscht wird, der RAMAN-Effekt wertvollste Dienste leisten kann; seinen Befähigungsnachweis auch für diese speziellen Aufgaben zu erbringen, war unsere Absicht.

Graz, 20. März 1932.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie